

Karl Pfeifer

EIN BEITRAG ZUR BESTIMMUNG VON
STRONTIUM-90 IN LEBENSMITTELN

Frankfurt am Main 1962

EIN BEITRAG ZUR BESTIMMUNG VON STRONTIUM-90
IN LEBENSMITTELEN

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Karl Pfeifer
aus
Bad Homburg

Frankfurt am Main
1962

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Frankfurt am Main.

Dekan: Professor Dr. K. Egle

1. Gutachter: Professor Dr. Dr. W. Diemair

2. Gutachter: Professor Dr. G. Pfeleiderer

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1962

Tag der Promotion : 30. Juli 1962



Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für
Lebensmittelchemie der Johann Wolfgang Goethe-
Universität zu Frankfurt am Main auf Anregung
des Institutsdirektors, Herrn Professor Dr.Ing.
Dr.phil. W. D i e m a i r ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn
Professor Dr. Dr. W. Diemair, danke
ich herzlich für seine Anleitung
und Unterstützung.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Einführung</u>	5
II. <u>Allgemeiner Teil</u>	
1. Methoden zur Bestimmung von Strontium-90	6
2. Methoden zur Isolierung von Yttrium-90	10
3. Problemstellung	11
III. <u>Experimenteller Teil</u>	
1. Einleitung	14
Meßmethodik	14
Standardlösungen	15
2. Isolierung der Strontiumfraktion aus Milchasche durch Ionenaustausch	17
Kationenadsorption an Ionenaustauschern	17
Grundlagen der Komplexbildung mit Äthylendiamintetraessigsäure	18
Löslichkeit von Calcium in konzen- trierter Salpetersäure	20
Austausch von Äthylendiamintetra- acetatkomplexen	21

	Seite
3. Flüssig-flüssig-Extraktion von Yttrium-90 mit Thenoyltrifluoraceton	22
Grundlagen der Verteilung	22
Lösungsversuche mit Milchasche	26
TTA-Extraktion direkt aus der Aschelösung	28
Einfluß der Trübung auf die Extraktion	29
Einfluß von Sr-Träger auf die Extraktion	33
Verlauf von Zerfalls- und Anstiegs- kurven	38
Einfluß von Komplexbildnern auf die Niederschlagsbildung und die Extraktion	41
TTA-Extraktion aus der Oxalatfraktion	46
TTA-Extraktion nach einer Phosphormolyb- datfällung	51
IV. <u>Z u s a m m e n f a s s u n g</u>	67
V. <u>L i t e r a t u r</u>	68

I. Einführung

In den letzten Jahren ist durch den Fallout^{*)} der Kernwaffenversuche in zunehmendem Maße eine Kontamination unserer Umwelt eingetreten, welche die Strahlenbelastung des Menschen erhöht (1). Besonders zu beachten ist dabei die Verseuchung der Lebensmittel, da mit ihnen Radionuklide in den Körper aufgenommen werden. α - und β -Strahler, die als externe Strahlenquellen wegen ihrer geringen Reichweite nicht von Bedeutung sind, können eine große Gefahr darstellen, wenn sie inkorporiert werden, insbesondere bei längerer Verweilzeit im Organismus.

Die umfassenden Untersuchungen auf diesem Gebiet deuten darauf hin, daß Strontium-90 und Cäsium-137 die potentiell gefährlichsten Isotope sind (1-5). Sie haben eine lange physikalische Halbwertszeit (HWZ) von 28 bzw. 30 Jahren (6) und werden als Begleiter von Calcium und Kalium leicht inkorporiert.

Strontium-90, das mit dem Calcium in den Knochen abgelagert wird, weist noch eine sehr lange biologische Verweilzeit, nämlich von 2700 Tagen, im Körper auf (7).

Es ist daher naheliegend, daß der Strontium-90-Gehalt unserer Lebensmittel, besonders aber der Milch als Hauptlieferant für Calcium, seit einigen Jahren an vielen Stellen eingehend untersucht wird (8-10). Die kleinen Aktivitäten, die bis jetzt in der Milch vorhanden sind, erschweren eine quantitative Bestimmung sehr. Es werden daher verschiedene Analysemethoden angewendet - von denen die Salpetersäuretrennung (s.u.) als Standardmethode bezeichnet werden kann -, die sämtlich aber nicht überzeugend und zufriedenstellend sind.

^{*)} Fallout = die durch Niederschlag (Regen, Schnee, Hagel usw.) und Staub in die Biosphäre gelangenden Spaltprodukte von Kernwaffenexplosionen (8).

II. Allgemeiner Teil

Die Analytik nimmt in der Radiochemie eine besondere Stellung ein. Die Gefährlichkeit der radioaktiven Substanzen erfordert eine genaue Kenntnis der einzelnen Nuklide. Die teilweise extremen Mengenverhältnisse der zu trennenden Bestandteile werfen dabei oft Probleme auf, die mit den Methoden der klassischen Chemie allein nicht zu lösen sind. Andererseits hat die Verwendung von Radioisotopen, z.B. in der Aktivierungsanalyse oder der Isotopenverdünnung, der Analytik neue Gebiete erschlossen und Verbesserungen gebräuchlicher Methoden gebracht. Seit das Ehepaar CURIE im Jahre 1898 100 mg spektroskopisch reines Radiumchlorid aus etwa 2 Tonnen Pechblende isolieren konnte (11), hat sich die radiochemische Analytik sehr stark entwickelt. Hierbei wurden auch die modernen Analysenverfahren wie der Ionenaustausch, die Papier- und Säulenchromatographie, die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln u.a. herangezogen.

1. Methoden zur Bestimmung von Strontium-90

Für das Strontium-90 findet man in der Literatur eine ganze Reihe von Bestimmungsmethoden beschrieben, die auf den verschiedensten klassischen und modernen Arbeitstechniken beruhen. Nahezu alle sind durch folgende grundlegenden Schritte charakterisiert:

- a) durch chemische Aufarbeitung des Probenmaterials zur Anreicherung des Strontiums und zur Abtrennung anderer störender Radionuklide. Da Strontium-90 ein reiner β -Strahler ist, kommt eine rein physikalische Bestimmung durch γ -Spektroskopie nicht in Frage;
- b) durch die Messung der Sr-90-Aktivität über die Tochtersubstanz Yttrium-90. Y-90 ist wie das Sr-90 ein reiner β -Strahler, der jedoch eine wesentlich höhere Energie von $E_{\beta, \text{max.}} = 2,26 \text{ MeV}$ gegenüber einer Energie von $E_{\beta, \text{max.}} = 0,545 \text{ MeV}$ des Sr-90 aufweist. Die Zählzelle wird da-

durch wesentlich gesteigert. Infolge seiner kurzen Halbwertszeit von $t_{1/2} = 64 \text{ h}$ läßt sich die Zerfallskurve eines Y-90 Präparats leicht verfolgen und damit die radiochemische Reinheit prüfen. Außerdem stellt sich das radiochemische Gleichgewicht in 20 - 30 Tagen praktisch wieder vollkommen her, so daß man das reine nachgebildete Y-90 wieder isolieren kann.

Das Hauptproblem bei der Anreicherung des Strontium-90 ist in den meisten Fällen die Abtrennung vom Calcium. Als klassische Methode für eine Calcium-Strontium(Ca/Sr)-Trennung bietet sich zunächst die spezifische Fällung des Strontium an. Da das Radiostrontium oft trägerfrei vorliegt, muß natürlich für eine Fällung eine wägbare Menge Strontiumträger zugesetzt werden.

Durch die nahe chemische Verwandtschaft bedingt, existieren nur sehr wenige spezifische Fällungsmethoden, die bei einem sehr großen Calciumüberschuß angewendet werden können. Die klassische Trennung aufgrund der verschiedenen Löslichkeit der wasserfreien Nitrate in organischen Lösungsmitteln: Äther, Aceton, Alkohol oder Gemische dieser Lösungsmittel (12 - 15) versagt, wenn extreme Ca/Sr-Verhältnisse sowie störende Anionen wie PO_4^{3-} vorliegen.

HAHN und STRASSMANN (16) führten die Fällung von Strontiumnitrat mit rauchender Salpetersäure ein, die von WILLARD und GOODSPEED (17) als Ca/Sr-Trennung ausgearbeitet worden war, und benutzten sie zur erstmaligen Abtrennung von Strontium aus dem Spaltproduktgemisch der Uranspaltung. Während Strontiumnitrat in stark konzentrierter Salpetersäure (70-80 %) sehr wenig löslich ist, löst sich Calciumnitrat relativ gut. Um das Strontium genügend rein zu erhalten, muß dieser Schritt mindestens 2 - 3 mal wiederholt werden, was zu entsprechenden Aktivitätsverlusten führt. Außerdem müssen die jeweiligen Konzentrationen genau eingehalten werden.

WEISS und SHIPMAN (18) trennten das Strontium durch Fällung als Rhodizonat ab. Die Fällung erfolgt in neutralem Medium, kommt also für Lösungen, in denen schon bei niederem pH Niederschläge auftreten, nicht in Betracht.

Eine Anreicherung von Strontium durch Mitfällung an Barium- oder Bleisulfat, wie sie von FRITZE, STRASSMANN, WALLING und GERHARD (19) angegeben wurde, scheint ebenfalls möglich, diente aber ursprünglich zur I s o l i e r u n g des Strontiums aus Mineralien, nicht aber zu dessen Trennung vom Calcium. Diese Trennung muß am Ende des angegebenen Trennungsgangs nach der Methode von NOLL (20) angefügt werden. SUGIHARA u.a. (21) führten bei der Bestimmung von Sr-90 in großen Mengen von Seewasser eine Carbonatfällung in Gegenwart von sehr viel Äthylendiamintetraessigsäure durch. Dann folgte ein normaler Nitrattrennungsgang.

Bei den bis jetzt erwähnten Verfahren schließt sich an die Ca/Sr-Trennung immer eine Chromatfällung in ganz schwach saurer Lösung zur Entfernung von Ba-140 sowie der Radioisotopen Ra-224, Ra-226 und Ra-228 an. Die Abtrennung von Ba-140 und Ra-228 ist besonders wichtig, da deren Tochtersubstanzen La-140 mit einer Halbwertszeit von 40 h und Ac-228 mit einer Halbwertszeit von 6 h die Y-90-Messung verfälschen können.

Darauf folgt noch eine Hydroxydfällung mit Y- oder Fe-Träger, um Y-90, La-140 und eventuell noch vorliegende Restaktivitäten der NH_3 -Gruppe zu beseitigen.

Erst jetzt wird die Probe 2-3 Wochen zur Wiedereinstellung des radioaktiven Gleichgewichts stehen gelassen, worauf die endgültige Fällung und Messung des Y-90 erfolgt.

Man hat natürlich auch versucht, moderne Arbeitstechniken für die Bestimmung von Sr-90 anzuwenden, nicht zuletzt mit dem Ziel, die meist schwierigen oben genannten Trennverfahren durch einfachere zu ersetzen.

Betrachten wir zunächst die Ionenaustauschverfahren. Die mehrwertigen Metallionen werden unter geeigneten Bedingungen an Kationenaustauschern (in der H- oder Na-Form) glatt adsorbiert, während die störenden Anionen durchlaufen.

Nun kann man entweder die gesamten Kationen von der Säule eluieren und diese in Nitrate überführen oder die einzelnen Kationen mit entsprechenden Elutionsmitteln bei bestimmten pH-Werten fraktioniert auswaschen. Die erste Möglichkeit

dient nur als Vorstufe für die oben genannten Verfahren. Mit der zweiten sollte man dagegen neue Trennmethoden entwickeln können.

Hat man nur Erdalkalien vorliegen, so kann das Auswaschen mit 5 N.-HCl erfolgen; man erreicht dabei schon einen Trennfaktor*) von 3 (22).

Meist verwendet man allerdings zur Elution organische Komplexbildner.

MILTON und GRUMMITT (23) sowie LERNER und RIEMAN (24) verwenden Ammoniumlaktat bei einem pH=5,7. Das Elutionsvolumen ist ziemlich groß. Außerdem folgt eine zweimalige Strontiumfällung mit rauchender Salpetersäure und die weiteren Schritte des Salpetersäuretrennungsgangs.

MYERS (25) adsorbiert aus Milch das gesamte Calcium und Strontium an Kationenaustauschern und eluiert bei pH=8 mit Äthylendiamintetraessigsäure.

Proben mit geringer Aktivität erfordern große Einwaagen und enthalten oft einen großen Überschuß an Calcium. Man benötigt daher relativ hohe Säulen mit einer genügend großen Austauschkapazität, da zumindest ein Teil des begleitenden Calciums neben dem gesamten Strontium adsorbiert wird.

DAVIS (26) schlägt daher vor, zu der Calcium und Strontium enthaltenden Lösung Komplexon (ÄDTA = Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) zu geben. Da die Komplexbildungskonstanten von Sr-ÄDTA ($\log K_{1Sr} = 8,6$) und Ca-ÄDTA

($\log K_{1Ca} = 11,0$) verschieden sind, wird bei einem bestimmten pH-Wert das Calcium komplex durch die Säule laufen, ohne adsorbiert zu werden, während das Strontium quantitativ festgehalten wird. Die notwendige Austauschkapazität ist nur

*) Der Trennfaktor K_S gibt an, inwieweit ein Ionenaustauscher zwischen verschiedenen Ionen zu differenzieren vermag:

$$K_S = \frac{x_1/x_2}{c_1/c_2} = \frac{x_1 \cdot c_2}{x_2 \cdot c_1}$$

x_1/x_2 ist das in g-Ion angegebene Gewichtsverhältnis der beiden Ionen 1 und 2 im Austauscher, c_1/c_2 das Konzentrationsverhältnis der Ionen in der wässrigen Phase nach Einstellung des Gleichgewichts. Je stärker K_S von 1 verschieden ist, umso größer ist die Differenzierung.

durch die normalerweise sehr geringe Menge des Strontiums bedingt. Man kommt also mit einem sehr kleinen Säulenvolumen (10 ml) aus, was einer hohen Zeitersparnis gleichkommt. EULITZ (27) fällt zunächst mit Salpetersäure und tauscht den gelösten Niederschlag auf einer Dowex 50 x 8 Säule aus. Dann wird mit Ammoniumacetat von zunehmender Konzentration eluiert. Es gelingt mit diesem Verfahren, nicht nur das Strontium sondern auch andere interessierende Isotopen wie Ba-140, Pb-210 und Ra-226 quantitativ abzutrennen.

Die Papierchromatographie als Hilfsmittel verwendeten NAKANO und SOICHI (28). Sie trennten die durch Ionenaustausch in drei Hauptgruppen aufgeteilten Spaltprodukte von Bikiniaschen papierchromatographisch weiter auf und erhielten auf diese Weise auch Sr-90 und Y-90. Zu beachten ist, daß die Gegenwart von Trägersubstanz oder von Fremdionen das papierchromatographische Verhalten der Spuren verändert. FOUARGE (29) schlägt eine säulenchromatographische Trennung des Sr-90 vom Ba-140 und den Tochtersubstanzen Y-90 und La-140 vor.

2. Methoden zur Isolierung von Yttrium-90

Soll in einer Probe, die verschiedene Radionuklide enthält, nur das Strontium-90 bestimmt werden, so ist es nicht unbedingt erforderlich, das Strontium zu isolieren. Wenn es gelingt, das Yttrium-90 aus einer im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen Lösung von Sr-90/Y-90 abzutrennen und zu messen, so ergibt sich die Sr-90-Aktivität hieraus sofort. Sie muß nämlich, in Curie gemessen, nach den radioaktiven Zerfallsgesetzen genau so groß sein.

STANLEY und KRUGER (30) konzentrieren das Sr-90 neben anderen mehrwertigen Kationen an einer Kationenaustauschersäule und eluieren nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichts Sr-90/Y-90 das Y-90 selektiv mit einer 5 %igen Ammonicitratlösung bei einem pH = 3,8.

BRYANT u.a. (31) eluieren das Y-90 selektiv von einem Kationenaustauscher mit α -Hydroxy-isobuttersäure.

Schickt man nach YAJIAMA (32) durch einen Anionenaustauscher vom Oxalsäuretypus eine Lösung von Sr-90/Y-90, so läuft bei pH = 2 - 7 das Strontium durch, das Yttrium dagegen wird adsorbiert und kann mit 0,5N.-HCl eluiert werden.

ISHIBASHI, FUJINAJA und SAITO (33) elektrolysieren eine Sr-90/Y-90-Lösung unter Verwendung einer Quecksilberkathode, wobei sich das Strontium an der Kathode als Amalgam abscheidet, während das Yttrium (allerdings auch die anderen seltenen Erden) sofort hydrolysiert und sich nicht im Quecksilber löst.

HAMAGUCHI u.a. (34) isolieren trägerfreies Y-90 aus dem System Sr-90/Y-90 durch elektrolytische Abscheidung. Yttrium wird bei einem pH = 5 - 6 auf einer Platinfolie (Kathode) niedergeschlagen, während ein rotierender Platindraht als Anode dient. Das Yttrium läßt sich mit verdünnter Säure ablösen.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Extraktion mit organischen Komplexbildnern, die in einem organischen Lösungsmittel gelöst sind.

Nach KRAUSE (35) kann Y-90 mit einer 50 %igen Lösung von Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure in Toluol aus 0,5N.-HCl selbst bei Gegenwart von 200 mg $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /ml quantitativ extrahiert werden.

Sehr gute Erfolge hat HOYER (36) mit o-Thenoyltrifluoraceton (TTA) bei der trägerfreien Trennung von Sr-90/Y-90 erzielt.

MURTHY u.a. (37) extrahieren mit einer TTA-Lösung Y-90, das bei einer Strontiumcarbonatfällung im Niederschlag okkludiert ist.

3. Problemstellung

Man erkennt aus der Vielzahl der Methoden, daß einerseits das Problem der Sr-90-Bestimmung allgemeines Interesse gefunden hat, daß andererseits aber bis heute noch keine befriedigende Methode gefunden worden ist. So kommt es, daß die umständliche und sehr zeitraubende Salpetersäuretrennung bis jetzt als Standardmethode angesehen werden muß (38 - 40).

Bei der Untersuchung der Milch als Hauptstrontiumquelle unserer Nahrung muß man folgendes überlegen.

Die störenden Nuklide der Sr-90-Bestimmung sind Sr-89 (HWZ 51 d), Ba-140/La-140 (HWZ 12,8 d) und Ra-228/Ac-228 (HWZ 6,7 a).

Wenn das Spaltproduktgemisch, das die Kontamination hervorruft, relativ alt ist (100 d), ist die Ba-140/La-140-Aktivität weitgehend abgeklungen und braucht nicht mehr berücksichtigt zu werden.

Die Sr-89-Aktivität ist erst nach etwa 1,5 Jahren abgeklungen, stört aber auch bei jüngeren Proben nicht, da die Sr-90-Bestimmung über das radioaktive Y-90 erfolgt. Das Folgeprodukt des Sr-89, das Y-89, gelangt zwar in die Yttriumfraktion, ist aber inaktiv und stört nicht mehr. Mit dem Yttrium kann nun noch das Ac-228, die Tochtersubstanz des Ra-228 erfaßt werden. Es hat aber eine Halbwertszeit von nur 6 h und kann dadurch leicht am Verlauf der Zerfallskurve erkannt werden. Wenn es in größeren Mengen vorliegt, wird es jedoch zweckmäßig sein, die Yttriumabtrennung so vorzunehmen, daß das Actinium zurückbleibt.

Liegt eine alte Probe vor, so kann man auf eine Ca/Sr-Trennung verzichten. Wenn die Aktivität zum größten Teil durch Strontiumisotopen bedingt wird, fällt man aus der Strontium-Calcium-Fraktion zunächst das Yttriumhydroxyd aus, um die störenden Elemente der Ammoniakgruppe zu entfernen. Nach 2 - 3 Wochen wiederholt man diese Fällung; der Niederschlag sollte dann nur noch Y-90 enthalten (41).

Schwieriger wird die Sr-90-Bestimmung, wenn aus frischen Kernwaffenversuchen stammendes Ba-140/La-140 und die natürlich vorkommenden Isotope des Radiums und des Bleis ebenfalls vorliegen. In diesem Fall hat man bis jetzt die Salpetersäure-Chromattrennung oder ein Ionenaustauschverfahren, oft auch kombiniert, angewendet.

Prinzipiell sollte es jedoch möglich sein, auf dem Wege über eine Yttriumabtrennung diese zeitraubenden Arbeitsgänge zu vermeiden. Die Schwierigkeit liegt hierbei in der spezifischen Abtrennung des Yttrium von Lanthan und Actinium. Wird

nämlich die Yttriumabtrennung nach 2 - 3 Wochen wiederholt, so können sich außer Y-90 nur La-140 und Ac-228 nachgebildet haben.

Will man außer Strontium-90 auch Strontium-89 und andere interessierende Radionuklide (Ba-140, Ra-226, Ra-228, Pb-210 u.a.) einzeln bestimmen, so muß ein vollständiger Trennungsgang durchgeführt werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine Methode zu finden, die unter Umgehung der sonst üblichen **N i t r a t t r e n - n u n g** eine Bestimmung des Sr-90 in der **M i l c h**, aber auch in anderen Lebensmitteln ermöglicht. Es wurde zunächst versucht, die Strontiumfraktion zu isolieren, um daraus nach entsprechenden Reinigungsschritten das Y-90 abzutrennen. Eine solche Methode könnte später ohne weiteres in einen allgemeinen Trennungsgang eingebaut werden.

Für eine ausschließliche Sr-90-Bestimmung erschien uns eine Extraktion des Yttriums mit einem organischen Komplexbildner als sehr geeignet. Angeregt durch die Arbeit von HOYER (36) wurde deshalb eine Abtrennung des Y-90 mit Hilfe einer benzolischen Lösung von Thenoyltrifluoraceton eingehend studiert.

III. Experimenteller Teil

1. Einleitung

Meßmethodik. Zur Messung der Aktivitäten wird ein Strahlungsmeßgerät der Firma Friesseke & Hoepfner (Typ FH 49) verwendet. Als Detektoren dienen bei geringen Aktivitäten ein Methandurchflußzählrohr, bei höheren Aktivitäten ein Geiger-Müller-Endfensterzählrohr (GM-Zähler).

Die wenig aktiven Proben werden in fester Form (Asche, Yttriumoxalat usw.) auf Aluminium-Probeschälchen von 3 mm Höhe und 30 mm Durchmesser aufgebracht und mit dem Methandurchflußzähler FH 407 gemessen. Aufgrund der Plateauaufnahme wird eine Betriebsspannung von 2750 V angelegt. Die Messung wird mit einem Endfenster vorgenommen, das aus einer dünnen, mit Gold bedampften Folie mit einer Fläche von $6,4 \text{ cm}^2$ und einem Flächengewicht von $0,87 \text{ mg/cm}^2$ besteht. Der Abstand vom Boden des Probeschälchens bis zum Endfenster beträgt 6 mm, der Abstand von der Oberfläche der Probe aus also etwa 5 mm. Bei dieser Anordnung beträgt die Zählabschirmung für Y-90 rund 40 %. Bei der Messung eines Sr-90/Y-90-Gemisches, das im Gleichgewicht ist, fallen 60 % der Zählrate auf das Y-90 und 40 % auf das Sr-90. Die Zählabschirmung selbst spielt keine Rolle, da es sich nur um relative Messungen handelt. Es ist nur darauf zu achten, daß die Proben unter den gleichen Bedingungen (Schichtdicke, Geometrie, Rückstreuung) gemessen werden.

Da die Überführung der Aktivitäten in Festpräparate einen zusätzlichen Arbeits- und Zeitaufwand bedeutet, werden die Messungen, wenn möglich, in Lösung vorgenommen. Die Flüssigkeiten werden in Glasschälchen von 10 mm Höhe und 45 mm Durchmesser gegeben, was einem Inhalt von etwa 15 ml entspricht. Die Schälchen werden vollgefüllt, so daß immer bei der Grenzscheidendicke gemessen wird. Die Oberfläche der Flüssigkeit im Schälchen ist dabei 2 - 3 mm vom Zählrohrfenster entfernt. Bei dem Zählrohr handelt es sich um ein GM-Endfensterzählrohr der Firma Anton, USA (Typ 220 T) mit Stahlmantel, dessen

Endfenster ein Flächengewicht von etwa 2 mg/cm^2 und eine Fläche von $6,4 \text{ cm}^2$ besitzt. Die Arbeitsspannung wird nach einer Plateaumessung auf 1350 V eingestellt. Die Zählausebeute liegt bei diesem Detektor natürlich wesentlich unter der des Methandurchflußzählers, nämlich bei 3,1 - 3,3 %. Diese Meßanordnung wird daher auch nur bei Modelllösungen benutzt, welchen eine größere Sr-90/Y-90-Aktivität in Form einer bestimmten Menge Standardlösung zugegeben wird. Da die Impulszahlen nicht über 1000 Impulsen pro min lagen, braucht die Totzeit des GM-Zählers (rund $250 \mu\text{sec}$) nicht beachtet zu werden. Der Nulleffekt wird für jedes Schälchen vor jeder neuen Benutzung durch eine Messung über 10 min bestimmt, womit gleichzeitig die Sauberkeit des Schälchens geprüft wird. Im Durchschnitt beträgt er $40 \pm 3 \text{ Imp/min}$. Die Zähldauer der Proben liegt normalerweise bei 10 min. Bei der Überprüfung der Zerfallskurven wurden gegen Ende längere Meßzeiten genommen. Bei Lösungen, die Sr-90 im Gleichgewicht mit Y-90 enthalten, beträgt unter diesen Meßbedingungen der Anteil der Zählrate des Sr-90 etwa 10 % der Gesamtpulsrate (36).

Standardlösungen. Um den Wirkungsgrad der chemischen Abtrennung eines Radioisotops durch Aktivitätsmessungen quantitativ verfolgen zu können, muß man seine ursprüngliche Aktivität genau kennen. Die Sr-90-Aktivität der zu untersuchenden Milchaschen ist so gering, daß bei einer Bestimmung des Sr-90-Gehalts auf üblichem Wege (z.B. Nitrattrennungsgang) der Fehlerbereich sehr groß ist (10 - 20 %). Zudem benötigt man sehr lange Meßzeiten, um die Impulszahlen zu erhalten, die eine statistisch gesicherte Aussage zulassen.

Nun hängt das chemische Verhalten eines Radioisotops bei den normalerweise vorliegenden äußerst kleinen Mengen nicht von der Höhe der Aktivität ab. Die Analysenergebnisse eines Versuchs mit einer radioaktiven Lösung von 1 Millicurie (mc)^{*)} Stärke können ohne weiteres auf eine Lösung von 1 Nanocurie (nc)^{*)} Stärke übertragen werden. Dies gilt auch, wenn man

^{*)} Das Curie (c) ist eine Radioaktivitätseinheit, die $3,700 \cdot 10^{10}$ Zerfällen pro Sekunde entspricht. Wichtige Untereinheiten sind das Millicurie (mc) = 10^{-3} c , das Mikrocurie (μc) = 10^{-6} c und das Nanocurie (nc) = 10^{-9} c .

wägbare Mengen Träger zusetzt, sofern dies nur bei allen zu vergleichenden Lösungen geschieht.

Den Versuchslösungen wurden daher größere Aktivitäten in Form definierter Mengen (meist 1 ml) von Standardlösungen zugesetzt, deren spezifische Aktivität (Aktivität/ml) genau bekannt war^{*)}. Die Impulszahlen pro Minute, die 1 ml dieser Eichlösungen bei der Messung mit dem GM-Zähler bzw. dem Methandurchflußzähler ergibt, sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Impulsraten (Nettoraten) von 1 ml verschiedener Sr-90/Y-90-Eichlösungen

Standard (nc/ml)	Radioisotop	Zählrate (Imp/min)	
		GM-Zähler	Durchflußzähler
7,4 ± 3 %	Y-90	460 ± 15	6900 ± 200
	Sr-90	50 ± 5	4400 ± 200
	Sr-90 + Y-90	510 ± 20	11300 ± 300
0,74 ± 3 %	Y-90	-	680 ± 30
	Sr-90	-	70 ± 7
	Sr-90 + Y-90	-	750 ± 30
1,7 ± 3 %	Y-90	205 ± 7	1480 ± 50
	Sr-90	25 ± 3	940 ± 50
	Sr-90 + Y-90	230 ± 7	2450 ± 100

Die flüssigen Proben liegen in 15 ml salzsaurer Lösung, die festen als Oxalate vor. Die Abtrennung des Y-90 erfolgt nach Trägerzusatz durch zweimalige Hydroxyd- und anschließende Oxalatfällung.

*) Es handelt sich dabei um Eichlösungen der KERNREAKTOR Bau- und Betriebsgesellschaft, Karlsruhe.

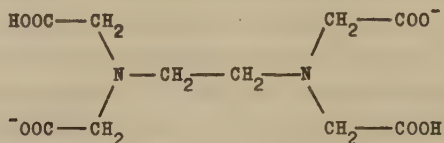
2. Isolierung der Strontiumfraktion aus Milchasche durch Ionenaustausch

Kationenadsorption an Ionenaustauschern. Die in der Milch vorhandene Sr-90-Aktivität ist sehr gering; sie liegt in der Größenordnung von 10^{-14} c/ml (8). Um zu einer Meßprobe zu gelangen, deren Aktivität noch sinnvolle Meßergebnisse liefert, benötigt man selbst unter Verwendung eines Antikoinzidenzmeßplatzes 2–3 l Milch. Dies entspricht einer Aschemenge von 14–21 g. Nach MERTEN (40) betragen die Anteile der Kationen: 26 % K_2O , 3 % Na_2O , 25 % CaO und 2 % MgO . Die anderen Metalle sind nur in Spuren vorhanden.

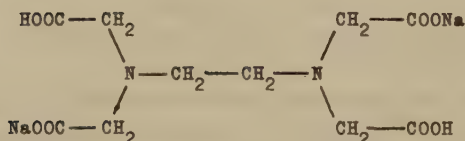
Löst man die Milchasche in Säure auf und läßt sie über einen Kationenaustauscher in der Na^+ -Form laufen, so werden abgesehen von den höherwertigen Spurenelementen die zweiwertigen Kationen, d.h. Ca^{2+} und Mg^{2+} , gegen Na^+ ausgetauscht.

Nehmen wir der Einfachheit halber eine Ascheeinwaage von 20 g an, so betragen die Durchschnittswerte für die auszutauschenden zweiwertigen Kationen: 3,5 g Ca^{2+} , 400mg Mg^{2+} und 50 mg Sr^{2+} (die als Träger zugesetzt werden). Die Summe ihrer Äquivalente beträgt 177 mval. Nimmt man eine Austauscherkapazität von 5 mval/g an, die schon relativ hoch liegt, so benötigt man mindestens 35 g Harz, was etwa einem Säulenvolumen von 70 ml entspricht. Diese Werte sind aber mit Hilfe der Gesamtkapazität errechnet. Legt man eine analytisch nutzbare Kapazität von 50–60 % der Gesamtkapazität zugrunde (22), ergeben sich Werte von 65–70 g Harz und 120 bis 140 ml Säulenvolumen. Man muß also für eine Milchaschemenge von 20 g mit einem Säulenvolumen von mindestens 140 ml rechnen. Die Regenerierungs- und Waschvolumina liegen dann bei 300–800 ml jeweils. Die Elutionsvolumen liegen in der selben Größenordnung. Die Zeit, die unter diesen Bedingungen für eine Analyse aufgewendet werden muß, läßt eine vollständige Adsorption der zwei- und mehrwertigen Kationen direkt aus der Asche als nicht zweckmäßig erscheinen. Aufgrund dieser Überlegungen wurde deshalb die Methode von DAVIS zur Grundlage von Ionenaustauschversuchen genommen.

Grundlagen der Komplexbildung mit Äthylendiamintetraessigsäure. Wie aus der Komplexometrie (42, 43) bekannt, bildet die Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) bzw. ihr Dinatriumsalz

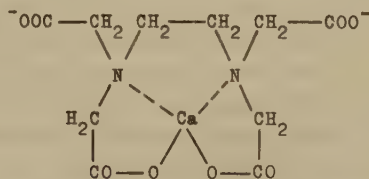


ÄDTE



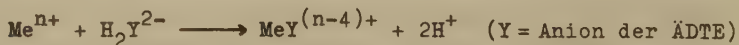
ÄDTA

(ÄDTA) unter Ausbildung von fünfgliedrigen Chelatringen Komplexe mit sehr vielen Metallkationen.



Calcium-chelat mit Äthylendiamin-tetraacetat

Im pH-Bereich 4 - 5 verläuft diese Komplexbildung nach der Gleichung



Es werden dabei Protonen frei, die in ungepufferten Lösungen pH-Senkungen von mehreren Einheiten hervorrufen können.

Die Stabilitätskonstanten errechnen sich nach der Formel

$$K_{MeY} = \frac{(MeY)}{(Me)(Y)}$$

wobei die Reaktionsgleichung $Me^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MeY^{(4-n)-}$ zu Grunde gelegt wird. Die Ladungen sind in dieser Formel weggelassen.

Je stabiler der Komplex ist, umso größer ist die Konstante. Tab. 2 zeigt die Stabilitätskonstanten der ÄDTA-Komplexe einiger in diesem Zusammenhang interessierender zwei- und dreiwertiger Metalle.

Metallion	K_{MeY}
Ca^{2+}	10,70
Sr^{2+}	8,63
Ba^{2+}	7,76
Y^{3+}	18,09
La^{3+}	15,50
seltene Erden	15 - 20

Tabelle 2

Stabilitätskonstanten von ÄDTA-Komplexen (42)

Angeregt durch den Unterschied der Stabilitätskonstanten von Calcium- und Strontium-ÄDTA-Komplexen untersuchte DAVIS den Austausch dieser Elemente an einem stark sauren Kationenaustauscher (Zeokarb 225) in der Gegenwart von ÄDTA über einen pH-Bereich von 3-7. Die Versuche mit reinen Calcium- oder Strontiumlösungen oder Gemischen von beiden ergaben, daß bei einem pH=5,25 das Strontium quantitativ zurückgehalten wurde, während das Calcium komplex durchlief.

Es sollte also möglich sein, in einer Milchasche das Calcium vom Strontium abzutrennen, wobei zu beachten ist, daß Barium und wahrscheinlich auch Radium, sowie die höherwertigen Elemente mit dem Strontium adsorbiert werden und im weiteren Trennungsgang berücksichtigt werden müssen.

DAVIS gibt für seine Versuche ein Verhältnis von Calcium oder auch Strontium zu ÄDTA von 1:40 an. Für die oben angegebenen 3,5 g Calcium würde man also etwa 150 g ÄDTA benötigen. Diese große Reagenzmenge schließt eine praktische Anwendung bei Reihenuntersuchungen aus.

Löslichkeit von Calcium in konzentrierter Salpetersäure.

Man muß daher versuchen, den größten Teil des Calciums auf andere Weise abzutrennen. Zu diesem Zwecke wurde vor dem Ionenaustausch eine einmalige Nitrattrennung vorgenommen. Zunächst wurde eine Modelllösung aus 9,22 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (entsprechend einem Calciumgehalt von 20 g Milchasche) in 74 %iger Salpetersäure (80 ml H_2O + 165 ml rauchende HNO_3) hergestellt. Der Nitratrückstand wurde über eine Glasfritte abgesaugt, in heißem Wasser gelöst und dann als Oxalat gefällt. Wäre Calcium als Nitrat vorhanden, so hätte es sich nach den Angaben von WILLARD und GOODSPEED (12) in der angegebenen Salpetersäurekonzentration vollständig lösen müssen. So aber bleiben 25 - 30 mg Calcium ungelöst als Nitrat zurück. Dies kann nur auf die Gegenwart des Phosphats zurückgeführt werden. Daß auch andere Ionen stören, zeigt sich beim Zusatz von 50 mg Strontiumträger (Strontiumnitrat) unter sonst gleichen Bedingungen. Die Calciummenge, die neben dem Strontium ungelöst bleibt, schwankt zwischen 30 - 40 mg.

Einen wesentlich größeren Rückstand ergeben analoge Versuche mit 20 g Milchasche, der 50 mg Strontiumträger zugesetzt wird. Die durch die löslichen Ionen der Milchasche stark erhöhte Ionenstärke der Lösung setzt anscheinend die Löslichkeit des Calciumnitrats herab. Unter sonst gleichen Bedingungen bleiben jetzt etwa 300 mg Calcium im Nitratsniederschlag zurück. (s. Tab.3)

Tabelle 3

Löslichkeit von Calcium in 74 %iger Salpetersäure

gelöste Substanz	Rückstand
9,22 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	26 mg Ca
9,22 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + 50 mg Sr	35 mg Ca + 50 mg Sr
20 g Milchasche + 50 mg Sr	273 mg Ca + 50 mg Sr

Es wird dabei vorausgesetzt, daß bei der angegebenen Salpetersäurekonzentration das Strontium praktisch ungelöst bleibt. Die Menge des ungelöst gebliebenen Calciums hat sich also fast um den Faktor 10 erhöht. Eine Verminderung durch Herabsetzen der Salpetersäurekonzentration scheidet aus, da die Gefahr besteht, daß merkliche Mengen Strontium in Lösung gehen.

Austausch von ADTA-Komplexen. Zuerst wurden die in heißem Wasser gelösten Nitratsniederschläge der Modellösungen mit den entsprechenden Mengen ADTA versetzt, auf pH=5,25 eingestellt und mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 2 ml/min über den stark sauren Ionenaustauscher "Merck I" geschickt, der dem Zeokarb 225 entspricht. Das Calcium läuft quantitativ durch die Säule. Vom Strontium wird nur ein Teil an der Säule adsorbiert, der nach der Elution mit 5N.-HCl bestimmt wird und um 25 % schwankt.

Für den Nitratrückstand von 20 g Milchasche (rund 300 mg) wurden 12 g ADTA in Wasser gelöst. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß sich ADTA bei einem pH=5,25 schlechter als in neutralem Wasser löst.

Bei den Milchascheproben zeigen sich unterschiedliche Ergebnisse, wenn man in dem HCl-Eluat, das nur Strontium enthalten sollte, eine Carbonatfällung vornimmt. Die Werte schwanken, auf Strontium bezogen, zwischen 70-850 %. Hier muß also in vielen Fällen ein beträchtlicher Teil Calcium auf der Säule zurückgehalten worden sein.

Während nach den Ergebnissen mit den Modelllösungen angenommen werden muß, daß eine Verringerung der Durchlaufgeschwindigkeit bessere Resultate erbringen würde, deuten die Werte mit den Milchaschenproben aber auf andere Schwierigkeiten hin. Aus diesen Gründen und im Hinblick auf die Tatsache, daß auf jeden Fall eine Nitrattrennung vorausgehen muß, wurden weitere Versuche in dieser Richtung eingestellt.

3. Flüssig-flüssig-Extraktion von Yttrium-90 mit Thenoyltrifluoraceton

Grundlagen der Verteilung. Eine Substanz verteilt sich zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten bei einer gegebenen Temperatur in einem bestimmten Verhältnis, für das der Nernst'sche Verteilungssatz gilt:

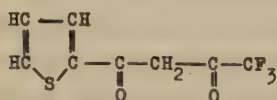
$$\frac{C_1}{C_2} = K_{(T = \text{const.})}$$

C_1 und C_2 bedeuten dabei die jeweiligen Konzentrationen in den beiden Phasen. Es ist gezeigt worden, daß dieses Gesetz auch bei der Verteilung unwägbarer Mengen, wie man sie in der Radiochemie oft vorfindet, seine Gültigkeit behält (44, 45). Die einfachste Art der Verteilung ist das Ausschütteln einer wässrigen Lösung mit einem organischen Lösungsmittel im Scheidetrichter. Solche Lösungsmittelsextraktionen eignen sich oft besonders gut für rasche und spezifische Trennverfahren.

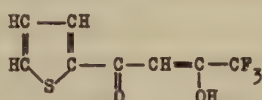
Nimmt man eine organische Verbindung, die mit Metallkationen Chelate bildet, so ist eine Trennung der vorliegenden Metalle möglich, wenn sich die Verteilungskoeffizienten der Metallchelate unterscheiden.

Sehr gute Komplexbildner sind bestimmte 1,3-Diketone wie das Acetylaceton und ähnliche Verbindungen. Ihre Chelate sind in Wasser unlöslich und leicht löslich in nichtpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff usw. (46, 47). Besonders gut zur Verteilung eignen sich Komplexe des

1(Thenoyl-(2))-3,3,3-trifluor-acetons (TTA):

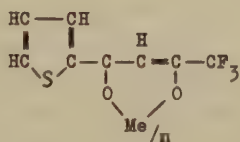


(I)



(II)

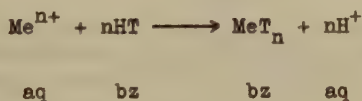
Es handelt sich hierbei um ein stark enolisiertes Keton (II), das ein guter Chelatbildner ist, da es in der Enolform mit einem Metallkation 6-Ringe ausbilden kann:



Metallchelate mit Thenoyltrifluoracetone

Die Verteilungskonstante im System Benzol/Wasser beträgt etwa 40 (46) und ändert sich in einem Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1,8 mol/l nur wenig (47).

Bildet sich der Komplex nach der Reaktionsgleichung:



so besteht im Gleichgewicht folgende Beziehung:

$$K = \frac{(\text{MeT}_n)_{\text{bz}} \cdot (\text{H}^+)_{\text{aq}}^n}{(\text{Me}^{n+})_{\text{aq}} \cdot (\text{HT})_{\text{bz}}^n} \quad (1)$$

wobei sich bz und aq auf das organische Lösungsmittel und die wässrige Phase beziehen und T das Anion der schwachen Säure TTA ($K_s = 7 \times 10^{-7}$) bedeutet. K ist die Gleichgewichts-

konstante für die Extraktionsreaktion und kann als Extraktionskonstante K_{ex} bezeichnet werden (46).

Erhöht man die Konzentration der benzolischen TTA-Lösung, d.h. (HT), so muß bei gleichbleibendem pH das Verhältnis $(\text{MeT}_n)_{\text{bz}}/(\text{Me}^{n+})_{\text{aq}}$ größer oder dasselbe Verhältnis bei kleinerem pH erreicht werden. Bei der Anwendung einer 0,5M.-TTA-Lösung anstelle einer 0,1M.-TTA-Lösung verschiebt sich z.B. der Endpunkt der Chelatbildung von Praseodym um etwa 0,4 pH-Einheiten in den sauren Bereich (48). Einen umgekehrten Effekt erzielt man durch Erhöhen der Acidität. Der Anteil des Metalls in der Benzolphase an der Gesamtkonzentration nimmt ab. Hinzu kommt, daß durch höhere H^+ -Konzentration das Keto-Enol-Gleichgewicht nach der Ketoform verschoben wird, wodurch die Komplexstärke des YT_3 -Komplexes abnimmt.

Tab. 4 zeigt einige in diesem Zusammenhang interessierende Werte für Extraktionskonstanten mit einer Benzollösung (49, 50). Man kann daraus deutlich ersehen, daß die Extraktion von Calcium und Strontium gegenüber Yttrium bis zu einem pH = 4,5 praktisch vernachlässigt werden kann. Auch Actinium, das bei der Y-90-Messung stören kann, hat eine relativ kleine Extraktionskonstante und bleibt bei der Wahl eines geeigneten pH-Wertes in der wässrigen Phase zurück.

Tabelle 4

Extraktionskonstanten und daraus berechnete pH-Werte für verschiedene prozentuale Extraktionsausbeuten bei der TTA-Extraktion

	K_{ex}	pH 50 % ⁺⁾	pH 90 % ⁺⁾	pH 99 % ⁺⁾
Y	1×10^{-7}	3,3	3,7	4,0
La	7×10^{-9}	3,7	4,1	4,4
Ac	4×10^{-12}	4,8	5,1	5,5
Ga	1×10^{-12}	5,0	5,3	5,6
Sr	8×10^{-15}	5,7	6,0	6,3

⁺⁾ pH n % = pH-Wert, bei dem theoretisch n % des Metallgehalts extrahiert werden.

Die Zahlen der Spalten 3, 4 und 5 geben den nach Gleichung (1) errechneten pH-Wert für 50 %ige, 90 %ige und 99 %ige Extraktion mit einer 0,1M.-TTA-Lösung in Benzol an, gleiches Volumen wie die wässrige Phase vorausgesetzt. Es ist zu erwarten, daß man bei der Verwendung eines kleineren Volumens mit höheren pH-Werten arbeiten muß, um einen gleich großen prozentualen Anteil der Gesamtkonzentration zu erhalten.

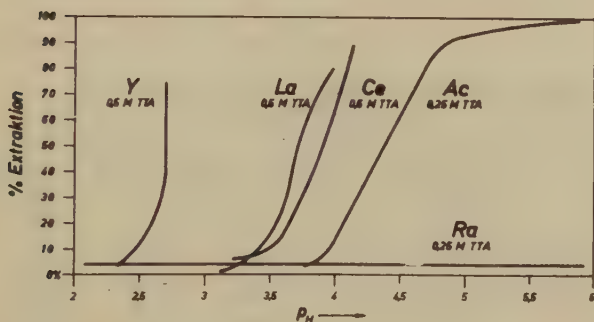


Abb. 1

Extraktionskurven für Y, La, Ce, Ac, Ra (51)

Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus einer graphischen Zusammenstellung von in der Literatur angegebenen Werten für die Extraktion von Elementen mit TTA. Man sieht, daß die Extraktionskurven für Yttrium, Lanthan und Actinium in deutlich abgegrenzten pH-Bereichen liegen.

Die Unterschiede der pH 50 %-Werte zu den Werten der Tab.4 beruhen auf den verschiedenen Molaritäten der Reagenzlösungen. Wir werden später sehen, daß sich auch diese Werte nach den vorliegenden Bedingungen noch verschieben können. Auf

jeden Fall muß bei einem bestimmten pH-Wert, der in der Gegend von pH=4 liegen kann, eine Extraktion von Yttrium möglich sein, ohne daß Lanthan und Actinium mitextrahiert werden.

Lösungsversuche mit Milchasche. Der Grad der Extraktion hängt bei einmaligem Ausschütteln nicht zuletzt von dem Verhältnis organische : wässrige Phase ab. Um die Reagenzmengen sowie die Dimensionen des Scheidetrichters möglichst klein zu halten, wurden zunächst Versuche unternommen, um festzustellen, welche Mengen und Konzentrationen an Salpeter- oder Salzsäure zur möglichst vollständigen Lösung benötigt werden.

Tabelle 5

Unlösliche Rückstände von Milchasche in Salpetersäure

Milchasche (g)	Volumen (ml)	Konzentration (%)	Rückstand (mg)
20	110	40	383
20	120	30	378
20	140	25	404

Die Milchasche wurde mit der Salpetersäure einige Zeit zum Sieden erhitzt, über ein Weißbandfilter abfiltriert und der Rückstand bei 700-800° C verascht. Tab. 5 zeigt, daß im Durchschnitt rund 2 % der Asche ungelöst zurückbleiben. Weitere Versuche wurden nicht unternommen, als sich zeigte, daß im Filtrat beim Neutralisieren schon bei pH=1-2 der erste Niederschlag auftritt.

Eine Übersicht über die Lösungsversuche mit Salzsäure bringt Tab. 5a. Man sieht, daß der Ascherückstand rund 5 % beträgt, d.h. zweieinhalb mal so groß ist wie bei der salpetersauren Lösung. Er ist anscheinend von der Konzentration und dem Volumen der Lösung weitgehend unabhängig. Dies stimmt mit der Annahme überein, daß er hauptsächlich aus Silikaten besteht, die aus den Veraschungsgefäßen herrühren.

Tabelle 5a

Unlösliche Rückstände von Milchasche in Salzsäure

Nr.	Milchasche (g)	Volumen (ml)	Konzentration (%)	Rückstand (mg)
1	1	50	5	50
2	1	45	5	42
3	1	30	5	50
4	1	10	12,5	58
5	2	40	12,5	99
6	5	50	12,5	237
7	5	55	11,5	236

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Milchasche in den folgenden Versuchen immer in Salzsäure gelöst und zwar meist im Verhältnis 1 g Asche / 5 ml HCl (25 %ig) bzw. 1 g Asche / 50 ml HCl (2N).

Die Filtrate der Aschelösungen 1 - 4 wurden nun mit festem Ammoniumcarbonat und dann mit 20 %iger Ammoniumcarbonatlösung neutralisiert, bis die erste Trübung auftrat^{*)}. Wie aus Tab.6 zu ersehen ist, hängt der pH-Wert vom Endvolumen der Lösung ab. Der Wert der Probe Nr. 2 bildet allerdings eine Aus-

Nr.	Endvolumen (ml)	pH
1	62	4,4
2	58	5,3
3	46	4,2
4	25	4,0

Tabelle 6

pH-Werte der ersten Trübung

nahme, die vielleicht auf eine übersättigte Lösung zurückzuführen ist. Ein so hoher pH-Wert wurde in späteren Versuchen nie erreicht, ohne daß eine Trübung auftrat.

^{*)} Die pH-Messungen erfolgen, wenn nicht anders angegeben, mit einem pH-Meter (Firma Metrohm).

TTA-Extraktion direkt aus der Aschelösung. Legt man den Wert der Tab. 4 für Y-90 zugrunde, so müßte bei einem pH = 4 eine quantitative Extraktion möglich sein. Tab. 7 zeigt die Ergebnisse von Versuchen, die mit Modellösungen (Versuch 1 u. 2) und Aschelösungen (Versuch 3 u. 4) bei pH-Werten von 3,5 und 4,0 angestellt wurden. Jeder Lösung wurde dabei 1 ml einer Sr-90/Y-90-Standardlösung (0,74 nc/ml) zugesetzt, was einer Impulsrate von 680 Imp/min bei der Messung mit dem Methandurchflußzähler entspricht.

Tabelle 7

Extraktionsausbeuten von Y-90
bei verschiedenen pH-Werten

Meßprobe	pH	Nettorate (Imp/min)	Ausbeute (%)
TTA/2N.-HCl	1	4,0	630
	2	3,5	466
	3	3,5	75
	4	3,5	5
			92
			69
			11
			0,7

TTA/2N.-HCl = die durch Extraktion mit einer benzolischen TTA-Lösung und Rückextraktion mit 2N.-HCl gewonnene Fraktion

Lösung 1, 2: 20 ml HCl (25 %ig) + 5 mg Y-Träger

Lösung 3: 5 g Asche + 20 ml HCl (25 %ig)

Lösung 4: 5 g Asche + 20 ml HCl (25 %ig) + 5 mg Y-Träger

Die Lösungen werden zuerst mit festem, dann mit gelöstem Ammoniumcarbonat neutralisiert und mit 3 x 10 ml einer 0,1M.-TTA-Lösung in Benzol ausgeschüttelt. Die benzolische Lösung wird mit 10 ml Pufferlösung (Kaliumbiphtalat) gewaschen und mit 2 x 10 ml 1N.-HCl extrahiert.

Aus den Modellösungen ist bei pH = 4 das Yttrium quantitativ extrahiert worden, während bei pH = 3,5 der extrahierte Anteil in guter Übereinstimmung mit den Werten der Tab. 4 steht. Die Werte 3 und 4 zeigen deutlich, daß die Fremdionen der

Asche die Extraktionsbedingungen stark beeinflussen. Anstelle der theoretisch berechneten Ausbeute von 88 % (Volumenverhältnis Wasser : Benzol = 3 : 1) erhält man nur 12 % bzw. rund 1 %. Der zugesetzte Yttriumträger scheint offensichtlich als "Rückhalteträger" zu wirken. Den folgenden Versuchen wurde deshalb kein Yttriumträger mehr zugegeben.

Um den Einfluß des pH auf die Yttriumausbeute weiter zu verfolgen, wurde eine Lösung von 5 g Asche in 250 ml 2N.-HCl nach dem Abfiltrieren mit Ammoniumcarbonat auf pH=4,1 gestellt (Versuch 5). Dabei trat eine ganz schwache Trübung auf, die mit einem Blaubandfilter entfernt werden konnte. Nun wurde 1 ml Sr-90-Standard hinzugefügt und die rund 300 ml Flüssigkeit wurden 3 mal mit je 20 ml 0,1M.-TTA-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde nach dem Waschen mit 20 ml Pufferlösung (K-biphtalat, pH=4) mit 3 mal 10 ml 2N.-HCl extrahiert. Die Zählausbeute betrug 600 Imp/min, d.h. es wurde ein Extraktionsgrad von 89 % erreicht. Er sollte, nach den Angaben der Tab. 4 berechnet, 99,9 % betragen. Analog zu den Versuchsergebnissen 3 und 4 der Tab. 7 zeigt sich also eine Verschiebung nach einem höheren pH-Wert bei gleichem Extraktionsgrad, d.h. eine Abnahme der Extraktionskonstanten.

Einfluß der Trübung auf die Extraktion. Es ist bekannt, daß Radioelemente von manchen Niederschlägen durch echte Mitfällung oder Oberflächenadsorption mitgerissen werden können (45, 52 - 56). Inwieweit können nun bei der Neutralisation auftretende Niederschläge oder Trübungen infolge dieser Trägerphänomene die Extraktion beeinflussen?

Zur Klärung dieser Frage wurden zwei mit Standardlösung aktivierte Proben von je 5 g Milchasche in 250 ml 2N.-HCl bis zu einem pH=4,0 neutralisiert (Versuch 6 u. 7). Die Extraktion wurde nun bei der einen Probe direkt vorgenommen, bei der anderen erst nach Abfiltrieren der entstandenen Trübungsteilchen. Das Filter wurde verascht und die Filterasche gemessen.

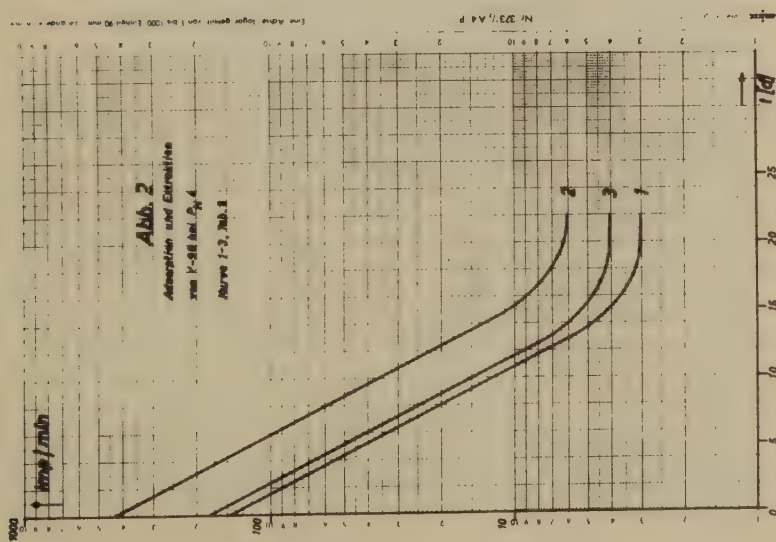
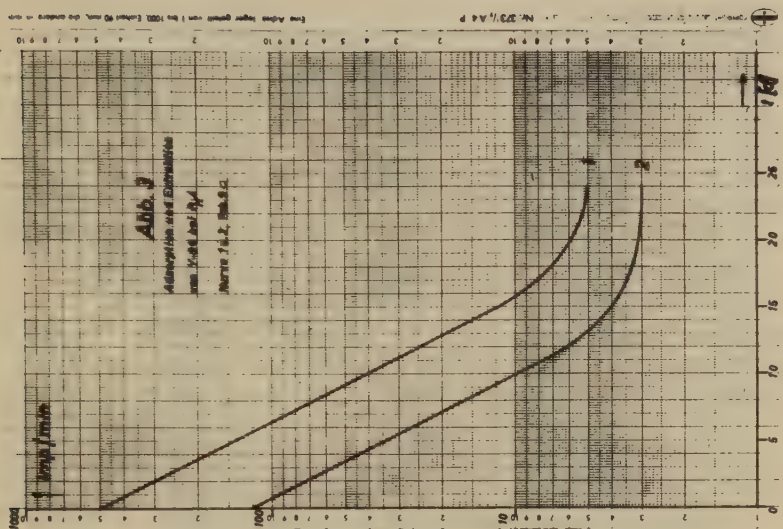
Tabelle 8

TTA-Extraktion und Adsorption von Y-90
in trüber Lösung

Meßprobe	Zeit in Tagen	Nettorate (Imp/min)
TTA/2N.-HCl	0	148
	2	90
	5	38
	10	11
	20	3
Filterasche	0	440
	1	350
	2	260
	3	215
	12	27
	24	6
TTA/2N.-HCl	0	180
	1	140
	5	55
	10	16
	20	4

Wie man aus Tab. 8 und Abb. 2 ersieht, wird der weitaus größte Teil der Aktivität in der wässrigen Phase zurückgehalten, wenn man die Extraktion aus der trüben Lösung vornimmt. Man findet nur 150 Imp/min anstelle der theoretischen 680 Imp/min wieder, d.h. nur 22 %. Daß die restliche Aktivität auf dem Niederschlag adsorbiert ist, zeigt Versuch 7 (Tab.8, 2. Teil). Man kann zwar nicht die Aktivitätswerte zur Zeit $t=0$ der Filterasche und der organischen Phase einfach addieren, da zwischen dem Filtrieren und Extrahieren 1 Tag vergangen war und sich in dieser Zeit Yttrium-90 nachgebildet hat; man kann aber die Extraktionsausbeute berechnen und erhält rund 46 % oder rund 110 Imp/min.

Der Versuch 8, mit 200 ml 2N.-HCl angesetzt (Tab.9), ergibt einen Wert von 37 %, der 65 Imp/min entspricht. Die Summe der durch Filtration und Extraktion aus der Lösung entfernten Aktivität beträgt bei Versuch 7 rund 550 Imp/min, bei Versuch 8 rund 565 Imp/min; es besteht somit eine gute Übereinstimmung.



Der höhere Filterwert von Versuch 8 erklärt sich aus dem kleineren Lösungsvolumen, das eine stärkere Trübung und damit eine größere Adsorption bedingt (vgl. auch Tab. 6).

Tabelle 9

Adsorption und TTA-Extraktion von Y-90

Meßprobe	Zeit in Tagen	Nettorate (Imp/min)
Filterasche	0	500
	1	370
	3	230
	13	32
	24	5
TTA/2N.-HCl	0	120
	1	90
	3	59
	10	12
	20	3

Die Zerfallskurven (Abb.2 u. 3) zeigen, daß die adsorbierten und extrahierten Aktivitäten fast ausschließlich aus Y-90 bestehen; sie enthalten nur ganz geringe Mengen (etwa 1 %) Sr-90.

Der Einfluß von Strontiumträger auf die Extraktion. Fügt man zu der Lösung eines radioaktiven Isotops eine wägbare Menge eines inaktiven Isotops des gleichen Elementes ("Träger"), so wird bei einer Fällung (die das Element nicht erfaßt) weniger Aktivität am Niederschlag adsorbiert. Zwar steigt die Zahl der adsorbierten Teilchen des Elementes absolut gesehen an, aber unter ihnen befinden sich viel weniger radioaktive Teilchen.

Wenn man zu der aktiven Lösung, die neutralisiert wird, einen Strontiumträger zusetzt, so müßte angenommen werden, daß die geringe Adsorption von Sr-90 noch weiter herabgesetzt würde. In den Versuchen 9 u. 10, die in den Tab. 10 u. 11 und auf den Abb. 4 u. 5 festgehalten sind, werden folgende Lösungen in 2N.-HCl verwendet:

Lösung 1: 5 g Asche + 1 ml Standard + 10 mg Sr,
(Nettorate 1)

Lösung 2: 5 g Asche + 1 ml Standard ohne Sr-Träger
(Nettorate 2)

Die zugegebene Menge Salzsäure beträgt für Versuch 9 je 200 ml und für Versuch 10 je 250 ml.

Tabelle 10

Die Adsorption von aktiver Substanz an einem Niederschlag in 200 ml 2N.-HCl mit und ohne Zusatz von Strontiumträger

Meßprobe	Zeit in Tagen	Nettorate 1 (Imp/min)	Nettorate 2 (Imp/min)
Filterasche	0	450	540
	1	342	435
	4	160	200
	11	30	37
	19	15	10
	40	6	5

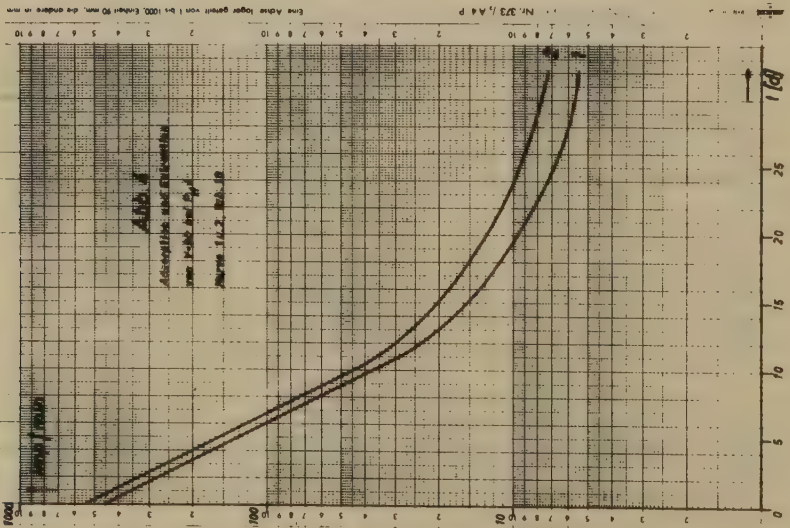
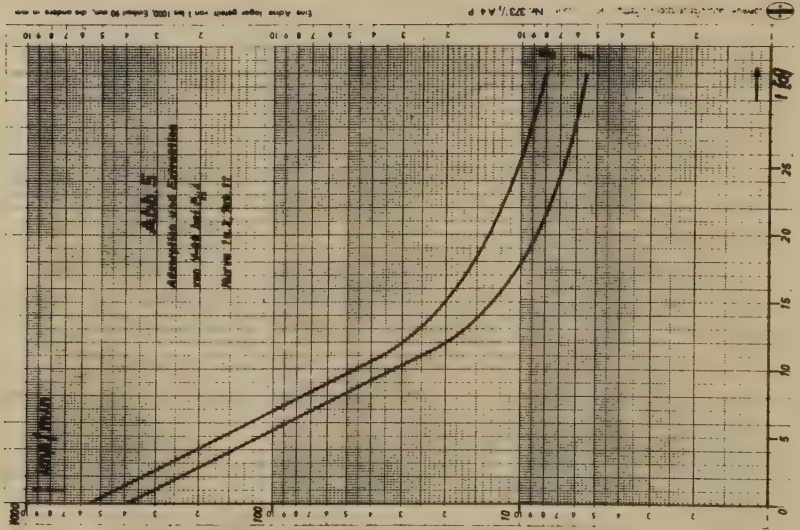


Tabelle 11

Die Adsorption von aktiver Substanz an einem Niederschlag in 250 ml 2N.-HCl mit und ohne Zusatz von Strontiumträger

Meßprobe	Zeit in Tagen	Nettorate 1 (Imp/min)	Nettorate 2 (Imp/min)
Filterasche	0	390	540
	1	292	435
	4	138	196
	11	28	39
	19	9	15
	40	5	7

Es zeigt sich, daß bei den Proben mit Trägerzusatz die auf dem Filter zurückbleibende aktive Substanz geringer ist als bei den Proben ohne Trägersubstanz.

Der Unterschied kann nicht durch Sr-90 entstehen, das beim Fehlen des Rückhalteträgers adsorbiert wird, da die Zerfallskurven eindeutig erweisen, daß es sich nur um Y-90 handelt. Da für diese Beobachtung keine Erklärung gefunden werden konnte, wurden die Versuche wiederholt (Versuch 11 u. 12). Die Tab. 12 u. 13 sowie die Abb. 6 u. 7 zeigen, daß nunmehr die Aktivität der Filterasche bei den Proben mit dem Strontiumträger höher liegt.

Tabelle 12

Die Adsorption von aktiver Substanz an einem Niederschlag in 200 ml 2N.-HCl mit und ohne Zusatz von Strontiumträger

Meßprobe	Zeit in Tagen	Nettorate 1 (Imp/min)	Nettorate 2 (Imp/min)
Filterasche	0	480	440
	1	400	345
	3	225	220
	9	40	39
	20	7	5

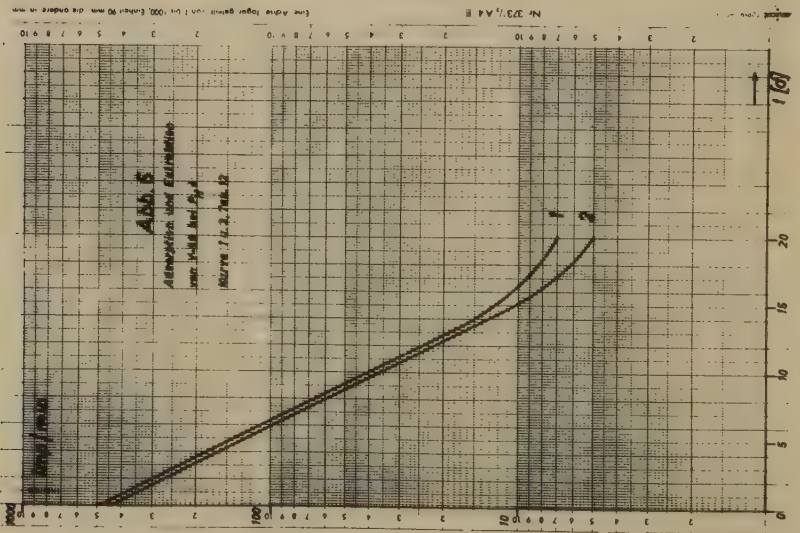
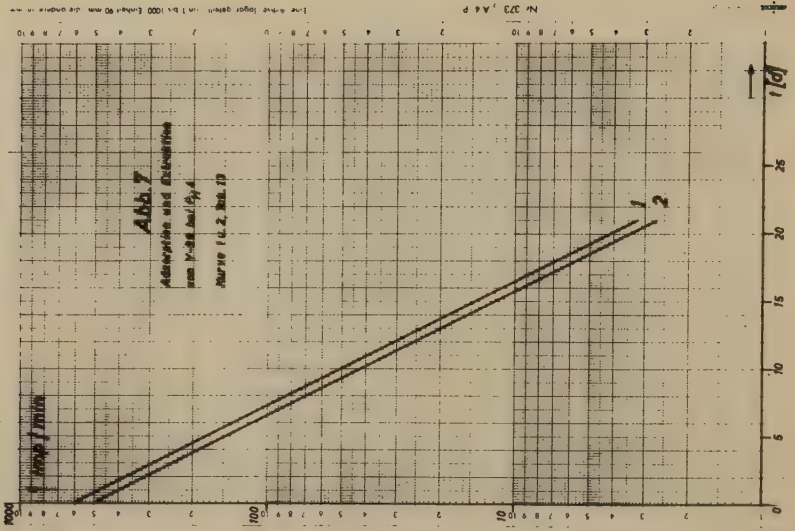


Tabelle 13

Die Adsorption von aktiver Substanz an einem Niederschlag in 250 ml 2N.-HCl mit und ohne Zusatz von Strontiumträger

Meßprobe	Zeit in Tagen	Nettorate 1 (Imp/min)	Nettorate 2 (Imp/min)
Filterasche	0	590	500
	1	461	411
	5	165	134
	20	4	2

Die Zugabe eines Strontiumträgers hat demnach keinen Einfluß auf die Menge des vom Niederschlag mitgerissenen Y-90. Die unterschiedlichen Werte sind allem Anschein nach nur durch die Beschaffenheit der Trübung bzw. des Niederschlags bedingt. Fest steht aber, daß durch den Niederschlag kein Sr-90 aus der Lösung mitgerissen wird. Berechnet man die Menge Y-90, die zur Zeit der Extraktion in der wässrigen Lösung vorhanden ist, aus der Differenz zwischen "Filteraktivität" und bekannter "Standardaktivität" (680 Imp/min) sowie der zwischen der Filtration und der Extraktion liegenden Zeit, so ergeben sich Extraktionsausbeuten zwischen 30 - 60 %. Diese Schwankungen rühren daher, daß ein pH-Bereich vorliegt, in dem die Extraktionskurve für Yttrium einen sehr steilen Verlauf nimmt, so daß selbst kleine pH-Änderungen die Ausbeute stark beeinflussen können. Eine Wiederholung der TTA-Extraktion nach 3 Wochen bei den Lösungen 1 und 2 (Versuch 12), die bei einem höheren pH-Wert erfolgte (pH = 4,5), ergab entsprechend höhere Ausbeuten von rund 70 %. Allerdings müßte man bei diesem pH-Wert eine noch höhere Ausbeute erwarten.

Um zu prüfen, ob im Verlauf der einzelnen Manipulationen Sr-90 verloren geht, schien es zweckmäßig, den Verlauf des Wiederanstiegs der Aktivität in der extrahierten wässrigen Lösung zu verfolgen. Dazu sollte die Aktivität der Flüssigkeit direkt gemessen werden, wie dies mit einem GM-Zählrohr geschieht (s.S.14, Meßmethodik). Die Lösungen werden vor

jeder Messung angesäuert, da bei höheren pH-Werten Radio-kolloide auftreten können, die oft zu vollkommen falschen Meßergebnissen führen. Da das Meßvolumen immer 15 ml beträgt, errechnet sich die relative Gesamtimpulszahl einer Probe mit einem Volumen von n ml einfach durch Multiplikation der Nettoimpulsrate mit dem Faktor $n/15$.

Der Verlauf von Zerfalls- und Anstiegskurven. Da die Zähl-ausbeute des GM-Zählers sehr gering ist, wurde für die fol-genden Versuche eine in der Aktivität stärkere Standard-lösung (7,4 nc/ml) verwendet.

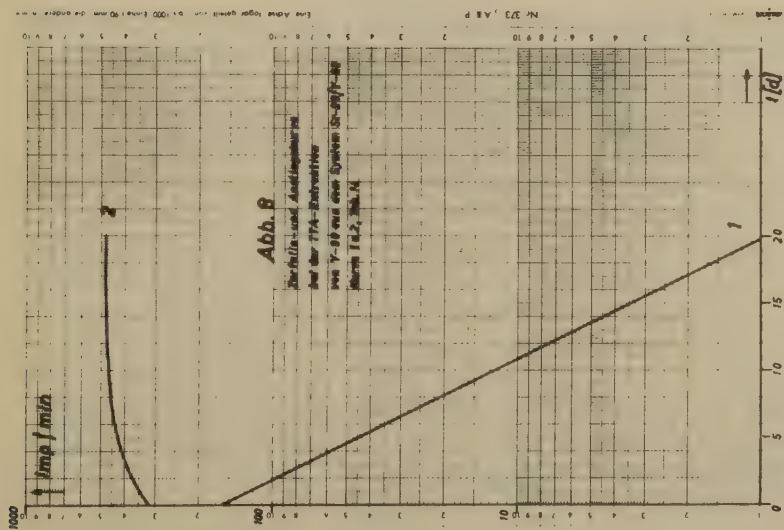
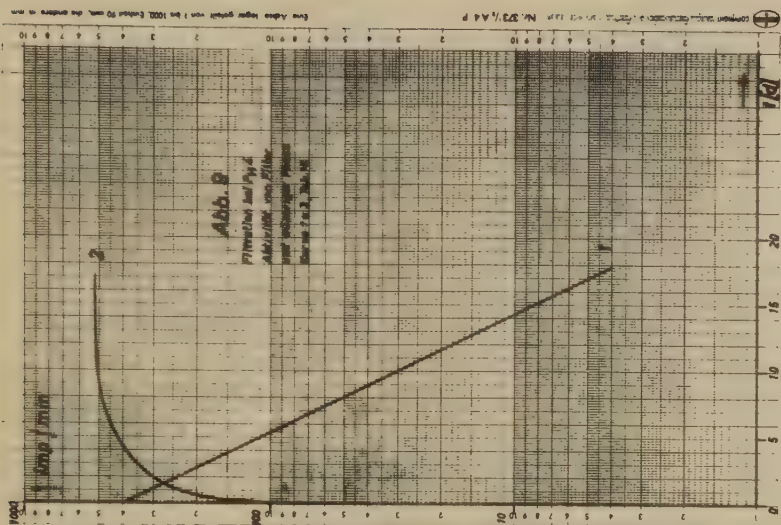
Versuchsanordnung: 2 g Milchasche werden mit 10 ml HCl (25%ig) zum Sieden erhitzt und der unlösliche Rückstand wird abfil-triert. Das Filtrat wird mit 1 ml Standard versetzt, mit verd. Ammoniak auf pH=4 eingestellt (gegen Spezialindikatorpapier "Merck") und hierzu werden 5 ml Kaliumbiphtalatpufferlösung (pH=4) gegeben. Diese Lösung, deren Volumen etwa 80 ml be-trägt, wird 3 mal mit je 10 ml TTA-Lösung ausgeschüttelt, die organische Phase mit 5 ml Pufferlösung gewaschen und mit 15 ml 1N.-HCl extrahiert.

In der Waschflüssigkeit wird keine Aktivität nachgewiesen. Den zeitlichen Verlauf der Impulszahlen in der wässrigen Lö-sung und der Salzsäure dieses Versuches 13 zeigen Tab.14 und Abb.8.

Tabelle 14

Die Aktivität der extrahierten wässrigen Lösung
und des wässrigen salzsauren Auszugs bei der
TTA-Extraktion

Zeit in Tagen	TTA/1N.-HCl (Imp/min)	wässr. Lösung (Imp/min)
0	160	315
3	75	395
5	40	428
11	7	460
18	0	475



Die Extraktionsausbeute von 35 % (bezogen auf die ursprüngliche Y-90-Aktivität von 460 Imp/min) liegt höher als der im Versuch 6 (s.S.29 f.) ermittelte Wert. Die Aktivität der wässrigen Phase steigt bis auf 93 % des ursprünglichen Wertes an. Der Verlust an Sr-90 ist durch die Extraktion bedingt; er liegt mit 7 % etwas hoch (36), was auf dem Fehlerbereich der Messungen beruhen kann.

Bei zwei weiteren Versuchen (14 u. 15) wurden die Lösungen vor der Extraktion filtriert und der Verlauf der Aktivität der mit dem Niederschlag gefällten Radioisotope verfolgt. Versuchsanordnung: 2 g Asche werden in 10 ml HCl (25 %ig) gelöst, filtriert, mit 50 mg Strontiumträger und 1 ml Standardlösung versetzt und auf pH=4,0 mit Natronlauge eingestellt. Nun wird filtriert und das Filter mit 15 ml HCl (25 %ig) behandelt. Die wässrige Lösung wird dann mit 3 mal 10 ml TTA-Lösung extrahiert, die organische Extraktionsflüssigkeit gewaschen und mit 1N.-HCl extrahiert. Der salzsaure Auszug ergibt praktisch keine Aktivität (7 Imp/min). Die Aktivitäten des Filters und der wässrigen Phase werden gemessen und die Werte in der Tab.15 und der Abb.9 festgehalten.

Tabelle 15

Die Aktivitäten des Filters und des Filtrats einer bei pH=4 filtrierten wässrigen Lösung

Zeit in Tagen	Filter (Imp/min)	wässr. Lösung (Imp/min)
0	395	75
1	340	234
4	152	395
7	77	425
12	13	505
17	5	515

86 % der Y-90-Aktivität findet man auf dem Filter, dagegen kein Sr-90, denn die Aktivität der wässrigen Lösung steigt wieder auf ihren ursprünglichen Wert an.

Im Nachfolgenden wurde der Versuch 14 wiederholt, aber bei einem pH= 4,5.*¹⁾ Die Ergebnisse dieses Versuchs 15 sind in Tab.16 und Abb.10 festgehalten.

Tabelle 16

Die Aktivität des Filters und des Filtrats einer bei pH= 4,5 filtrierten wässrigen Lösung

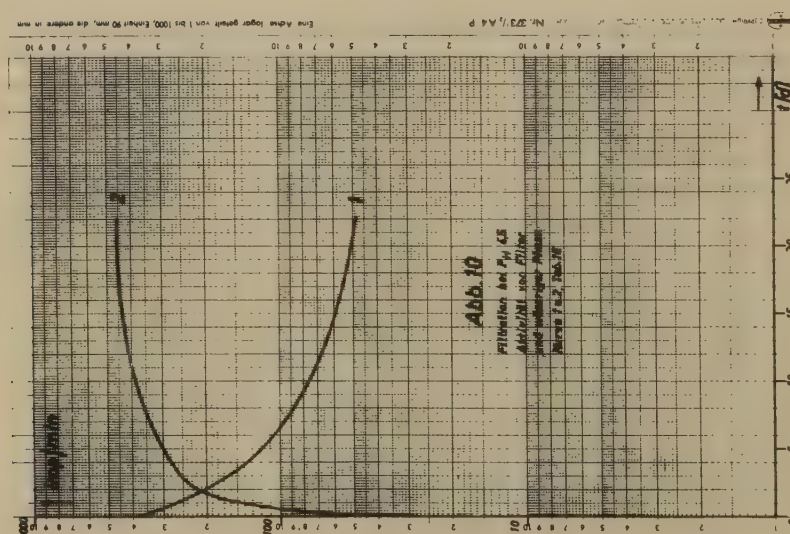
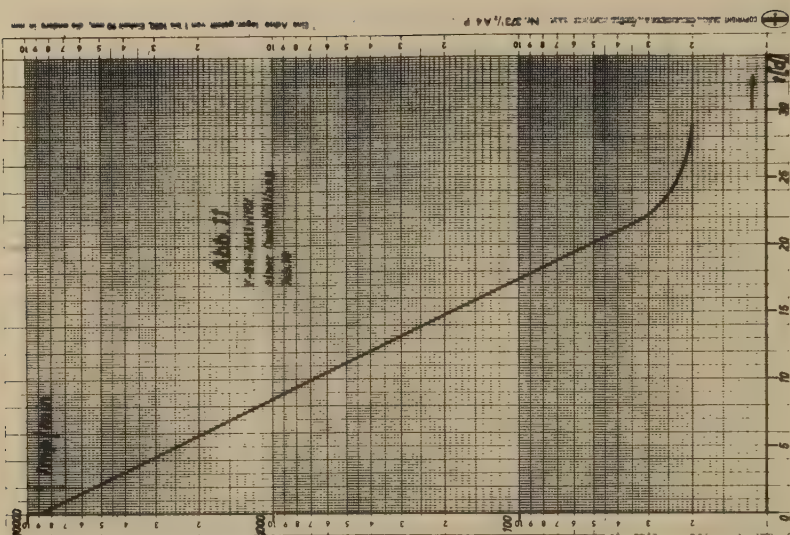
Zeit in Tagen	Filter (Imp/min)	Zeit in Tagen	wässr. Lösung (Imp/min)
0	390	0	28
2	210	2	222
5	98	8	330
13	64	12	390
22	48	21	450

Bei diesem Versuch werden durch den Niederschlag etwa 10 % Sr-90 mitgerissen. Die Aktivität der wässrigen Lösung erreicht deshalb nur etwa 90 % des Anfangswertes. Bei einer sofort nach der Filtration erfolgten TTA-Extraktion wird keine aktive Substanz im Extrakt gefunden.

Einfluß von Komplexbildnern auf die Niederschlagsbildung und die Extraktion. Wenn die Bildung des Niederschlags beim Neutralisieren durch Zusatz von Komplexbildnern verzögert oder gar verhindert werden kann, so kann auch die Extraktion bei einem höheren pH vorgenommen und die Ausbeute verbessert werden. Das Optimum für die Yttriumextraktion liegt nämlich bei pH 4,6 - 5,4 (36) entsprechend der Ausbildung eines Maximums des Verteilungskoeffizienten zwischen wässriger und TTA-Lösung (57,58).

Schon beim Zusatz von Kaliumbiphtalat oder Natriumacetat als Pufferlösung wurde beobachtet, daß ein Niederschlag bei der Neutralisation erst später ausfällt. Während bei der mit Kaliumbiphtalat gepufferten Lösung (Versuch 13) eine Erhö-

*) Beim Neutralisieren fällt auf, daß der flockige Niederschlag beim Rühren (Magnetrührer) nach einigen Minuten kristallin wird, was einen Abfall des pH-Wertes zur Folge hat.



hung der Extraktionsausbeute gegenüber dem Versuch ohne Puffer (Versuch 6, s.S.29 f.) von 22 % auf 35 % eintritt, ergibt die Verwendung von Acetatpuffer eine Verminderung der Ausbeute auf 13 %. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß der Acetatpuffer eine höhere Molarität (3 mol/l) aufwies als der Phthalatpuffer (0,2 mol/l).

Da der Niederschlag zum überwiegenden Teil aus Calciumphosphat besteht, Calcium aber einen relativ starken Citratkomplex ($\log K=3,2$) bildet (59), wurden Versuche mit verschiedenen Mengen Citratpuffer durchgeführt. Es ist bekannt, daß das Yttrium durch Citrat noch stärker komplex gebunden wird ($\log K=3,6$) als das Calcium. Wenn nun der Yttrium-Citrat-Komplex nicht so stabil ist wie der Yttrium-TTA-Komplex, so wird wohl die Niederschlagsbildung von Calcium, nicht aber die Extraktion von Yttrium verhindert.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde Versuch 16 angestellt. Versuchsanordnung: 2 g Milchasche werden mit 40 ml halbkonz. HCl zum Sieden erhitzt, abfiltriert, 10 ml Citratpuffer (0,1 mol/l) werden zugegeben und die Lösung wird mit Ammoniak auf pH=4,5 eingestellt. Das Gesamtvolumen beträgt etwa 100 ml. Es fällt kein Niederschlag aus. Die Probe wird nun mit 3 mal 10 ml TTA-Lösung extrahiert. Tab.17 zeigt die Impulsraten und die prozentualen Anteile der einzelnen Lösungen.

Tabelle 17

Verteilung der aktiven Substanz auf
die einzelnen Lösungen

Lösung	Nettorate (Imp/min)	% der Gesamtakt.	% der Y-90-Akt.
Waschflüssigkeit	260	51	57
1N.-HCl	5	1	1
Wässr. Lösung	205	40	34
Summe	470	92	92

Demnach werden aus einer citrathaltigen Lösung bei $\text{pH} = 4,5$ rund 60 % des aktiven Y-90 mit TTA extrahiert. Dieser Anteil wird aber durch die Citratpufferlösung praktisch quantitativ wieder aus der benzolischen TTA-Lösung herausgewaschen. Wahrscheinlich bindet der große Überschuß an Calcium in der wässrigen Lösung das Citrat als Komplex so stark, daß die mit dem TTA als Komplexbildner konkurrierende Citratkonzentration ziemlich gering ist, während beim Auswaschen die gesamte Citratmenge zur Komplexbildung zur Verfügung steht.

Wenn man nun eine kleinere Menge Citrat zu der wässrigen Lösung gibt, dann müßte sich das Gleichgewicht noch mehr nach der Seite des TTA verschieben.

In dieser Richtung wurde der folgende Versuch 17 angestellt. Der vorangegangene Versuch 16 wird mit den gleichen Mengen wiederholt, aber anstelle von 10 ml 0,1M.-Citratpufferlösung werden 5 ml zugegeben. Infolge der geringeren Menge an Komplexbildner kann allerdings nur bis $\text{pH} = 4,3$ neutralisiert werden, ehe die erste Trübung auftritt.

Da sich bei Versuch 13 (s.S.38) gezeigt hat, daß durch das Auswaschen keine störenden aktiven Substanzen entfernt werden können, wird das Auswaschen unterlassen. In der 1N.-HCl-Lösung ergibt sich nach der Extraktion ein Wert von 270 Imp/min, entsprechend einer Y-90-Ausbeute von 59 %. Bei einer pH-Erniedrigung wäre eine Ausbeuteerniedrigung zu erwarten gewesen. Experimentell wird aber eine Erhöhung durch das Ergebnis des Versuchs bewiesen. Dafür könnte also die geringere Citratkonzentration verantwortlich gemacht werden.

Es war noch zu untersuchen, welchen Einfluß ein höherer pH-Wert ($\text{pH} = 5$) auf das Gleichgewicht ausübt, wenn auch eine höhere Citratkonzentration benötigt wird, um die Bildung eines Niederschlags zu verhindern.

Hier gibt der nachfolgende Versuch 18 Aufschluß, bei dem unter den üblichen Versuchsbedingungen 10 ml einer 1M.-Citratlösung zugegeben werden. Es wird auf ein $\text{pH} = 5,0$ eingestellt, ohne, daß eine Trübung auftritt.

Bei der TTA-Extraktion konnte eine Impulsrate von 90 Imp/min beobachtet werden, was einem Wert von 20 % des eingebrachten Y-90 entspricht.

Die durch den höheren pH-Wert bedingte größere Menge Citrat setzt demnach die Ausbeute wesentlich herab. Es wird daher in den beiden folgenden Versuchen (19 u. 20) die Citratkonzentration des Versuchs 17 eingehalten und die pH-Werte werden auf 4,5 bzw. 5,0 eingestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in HCl gelöst und gemessen, um festzustellen, ob durch den Citratgehalt die Adsorption von aktiver Substanz am Niederschlag herabgesetzt würde. Es zeigt sich, daß bei beiden Versuchen das gesamte Y-90 durch den Niederschlag mitgerissen wird; von dem Sr-90 werden aber höchstens 5 % festgehalten.

Die Versuche 21 u. 22, bei denen kein Citrat zugegeben wurde, ergaben unter sonst gleichen Bedingungen für die Adsorption von Y-90 Werte von rund 90 %. Sr-90 wurde bei pH=4,5 ebenfalls nur in sehr geringem Maße (rund 2 %), bei pH=5,0 dagegen zu etwa 15 % mitgerissen. Der letzte Wert erklärt sich durch die erhebliche Menge an Niederschlag, die sich bei pH=5,0 ohne Citratzugabe bildet (vgl. auch den Wert von 10 % bei Versuch 15, S.41).

Überblickt man die bisherigen Ergebnisse, so kommt man zu dem Schluß, daß mit der Extraktion direkt aus der Aschelösung keine brauchbaren Resultate erhalten werden. Extrahiert man in einem pH-Bereich, der vor dem Auftreten der ersten Trübung liegt, so liegen die Ausbeuten zu niedrig (12 %). Eine Extraktion der trüben Lösung bei pH~4 ergibt Ausbeuten von 20—35 %. Filtriert man die Trübung ab, so werden bis etwa pH=4,5 keine nennenswerten Mengen Sr-90 im Niederschlag zurückgehalten; die Extraktion nach Wiedereinstellen des radiochemischen Gleichgewichts bringt keine größeren Ausbeuten als etwa 70 %. Bei pH>4,5 werden steigende Mengen Sr-90 mitgefällt (bis 15 %), so daß die steigenden Ausbeuten infolge der unbekannten Sr-90-Verluste wertlos sind.

Eine Zugabe von Citrat vermag je nach Konzentration die Niederschlagsbildung zu verzögern oder zu verhindern und gestattet damit bei höherem pH zu arbeiten. Man kann jedoch auch hier keine höheren Ausbeuten als etwa um 60 % erzielen, da das Citrat als Komplexbildner mit dem TTA konkurriert, und ein höherer pH-Wert mit höheren Citratkonzentrationen verbun-

den ist; dadurch heben sich die Wirkungen gegenseitig auf. Hinzu kommt folgende Überlegung. Der große Überschuß an Phosphat stört nicht nur durch die Niederschlagsbildung, es bilden sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auch Polyphosphatkomplexe, die dazu beitragen, daß die Ausbeuten eine gewisse Grenze nicht übersteigen. Man wird aus diesen Gründen nicht vermeiden können, die störenden Phosphationen aus der Problelösung zu entfernen. Es gibt hierzu grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Entweder trennt man das Phosphat aus der Lösung ab oder man entfernt die Erdalkalien und die höherwertigen Metallspuren. Da die Abtrennung des Phosphats in saurer Lösung erfolgen muß, kommt hier als Fällung nur die Ammoniummolybdänphosphatfällung in Frage. Für die Abtrennung der Kationen kann man Ionenaustauscher wählen, die sich aber aus weiter oben angeführten Gründen nicht bewährten.

Man kann aber auch eine Oxalatfällung in schwach saurem Milieu vornehmen unter der Annahme, daß neben Yttrium, Lanthan und den seltenen Erden, die ja schon in relativ stark saurem Medium ($\text{pH} \sim 1$) quantitativ ausfallen, auch die gesamten Erdalkalien gefällt werden. Als einziges Anion liegt dann Oxalat vor, das man leicht zerstören kann. Die Metalle können dann in eine zweckmäßige Form (Chlorid, Nitrat etc.) übergeführt werden. MISEREZ (41) hat diese Fällung als den ersten Schritt seiner Sr-90-Bestimmung in Milchpulver angegeben. HERBST (60) hat den als "Erdalkalifraktion" bezeichneten Niederschlag zur Kontrolle der künstlichen Radioaktivität gemessen. Es wurden aber Bedenken geäußert, ob der Oxalatniederschlag tatsächlich das gesamte Strontium enthält, was ja eine Voraussetzung seiner Anwendbarkeit ist (60). Da uns keine genauen Angaben über die Vollständigkeit der Fällung vorlagen, wurde experimentell geprüft, ob diese Methode zur Entfernung der störenden Anionen geeignet ist.

TTA-Extraktion aus der Oxalatfraktion. HERBST fällt das Oxalat, indem er eine Lösung von 1 g Asche in 50 ml 2N.-HCl nach dem Abfiltrieren bis zum Beginn der ersten Trübung mit Ammoniumcarbonat neutralisiert, die Lösung zum Sieden erhitzt

und in einem Strom 50 ml siedende Ammoniumoxalatlösung (2%ig) zugibt. Die Lösung wird einige Zeit auf dem siedenden Wasserbad stehen und dann über Nacht abkühlen gelassen. Der Niederschlag wird über eine Fritte abgesaugt und mit ammoniumoxalathaltigem Wasser gewaschen.

Die rasche Zugabe der Ammoniumoxalatlösung birgt die Gefahr in sich, daß unter anderem Phosphat mitgerissen wird. Dies ist aber ohne Bedeutung, wenn der Niederschlag direkt gemessen wird. Soll aber eine weitere chemische Auftrennung erfolgen, so muß der Niederschlag genügend rein sein. Die Fällung mit Oxalat (Versuch 23) wird deshalb langsam vorgenommen.

Versuchsanordnung: 8 g Milchasche werden in 400 ml 2N.-HCl so weit wie möglich in der Hitze gelöst und über ein Blaubandfilter abfiltriert. Nach Zugabe von 50 mg Strontiumträger und 1 ml Standardlösung (7,4 ne/ml) wird das Filtrat zunächst mit konzentriertem Ammoniak und dann mit Ammoniumcarbonat bis zum Umschlag von Methylorange ($\text{pH} \sim 4$) neutralisiert. Zu dieser Lösung werden in der Hitze 200 ml heiße 4 %ige Ammoniumoxalatlösung tropfenweise zugegeben. Dabei steigt der pH-Wert auf $\text{pH} = 4,4$. Die Fällung wird 2 h lang auf dem siedenden Wasserbad stehen gelassen. Nachdem sie über Nacht abgekühlt ist, wird sie über eine Glasfritte abgesaugt und einige Male mit ammoniumoxalathaltigem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird bei 110°C getrocknet und als $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gewogen.

Der ausgewogene Niederschlag, der umgerechnet 1,415 g CaO entspricht, deutet schon darauf hin, daß die Fällung nicht quantitativ ist. Der Durchschnittswert der Milchasche an CaO beträgt nämlich 25 %, bei 8 g Asche demnach rund 2 g. Der Niederschlag ergibt nur rund 70 % dieses Wertes.

Ein genau eingewogener kleiner Bruchteil des Oxalatniederschlags wird in der selben Weise wie eine Yttriumoxalatfällung behandelt, unter dem Methandurchflußzähler gemessen und daraus die Gesamtaktivität des Oxalatniederschlags berechnet. Es ergeben sich 8600 Imp/min. Die Impulsrate des im Gleichgewicht befindlichen Sr-90/Y-90-Standards beträgt 11300 Imp/min. Es sind somit nur 76 % der Gesamtaktivität im Niederschlag wiedergefunden worden. Da Yttrium schon bei wesentlich kleineren

pH-Werten als Oxalat fällt, darf man annehmen, daß die gesamte Y-90-Aktivität (6900 Imp/min) sich im Niederschlag befindet. In den 20 Stunden, die zwischen Fällung und Messung des Niederschlags liegen, ist sie auf rund 5500 Imp/min gesunken. Die restlichen 3100 Imp/min verteilen sich auf Sr-90 (2300 Imp/min) und daraus nachgebildetes Y-90 (800 Imp/min). Nur 52 % des gesamten Sr-90 (4400 Imp/min) werden demnach als Oxalat gefällt.

Unter den angegebenen Bedingungen gelingt also keine quantitative Fällung von Strontium. Es wurde deshalb eine abgeänderte Methode nach den Vorschriften von MISEREZ (41) und CAMPEN (59) gewählt. MISEREZ fällt die Erdalkalien und seltenen Erden wie folgt:

Zu einer klarfiltrierten Lösung von 1 g Asche in etwa 200 ml 10%iger HCl gibt man 2-3 Tropfen Methylorange und neutralisiert dann mit 10%igem Ammoniak gerade bis zum Umschlag. Dann wird mit 10 ml 10%iger HCl angesäuert und zum Sieden erhitzt. 1 g Oxalsäure wird zugegeben. Unter ständigem Rühren läßt man nun in die siedende Lösung langsam ungefähr 40 ml 10%ige Ammoniumacetatlösung laufen (der Umschlag des Methylorange nach gelb muß erfolgt sein). Die Lösung wird unter Rühren 5 Minuten am Sieden gehalten, dann mindestens 4 Stunden stehen gelassen. Es ist nun möglich, die Lösung schnell durch ein S&S Filter Nr. 589₂ von 7 cm Durchmesser zu filtrieren. Der Niederschlag wird 2-3 mal mit 1%iger Ammoniumoxalat-lösung dekantiert, dann filtriert und solange mit Ammoniumoxalatlösung gewaschen, bis sich im Filtrat kein Chlorid mehr nachweisen läßt.

Die Vorschrift von CAMPEN für eine Calciumoxalatfällung in schwach saurem Milieu verwendet eine 15 %ige Acetatlösung und anstelle von Oxalsäure Ammoniumoxalat, ist also derjenigen von MISEREZ sehr ähnlich.

Der Versuch 24 wurde diesen Vorschriften entsprechend durchgeführt.

Versuchsanordnung: 10 g Milchasche werden in 300 ml 2N.-HCl gelöst und über ein Blaubandfilter (S&S) abfiltriert. Es werden 2 ml Standard (7,4 nc/ml), 50 mg Strontiumträger, einige Tropfen Methylorangeindikator und 150 ml 8 %ige Oxalsäure-lösung (= 12 g Oxalsäure) zugegeben. Die Lösung wird nun auf 1,2 l aufgefüllt und mit Ammoniak in der Hitze neutralisiert (der erste Niederschlag tritt schon bei $\text{pH} < 1$ auf), bis der

Umschlagsbereich des Indikators erreicht ist. Jetzt wird mit etwa 100 ml 15 %iger Acetatlösung der pH auf 4,7 eingestellt, die Lösung kurz aufgekocht und langsam über mehrere Stunden abkühlen gelassen. Der Niederschlag wird einige Male mit 1 %iger Ammoniumoxalatlösung dekantiert, dann über eine Glasfritte abgesaugt, und mit der Oxalatlösung solange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit chloridfrei ist. Der Niederschlag wird nun in eine Platinschale übergeführt, der Rest mit heißer halbkonz. Salpetersäure aus der Fritte gelöst und ebenfalls in die Platinschale gegeben, zur Trockne eingedampft und der Trockenrückstand über Nacht bei 700-800° C verascht^{*)}. Die Asche wird ausgewogen, in 2N.-HCl gelöst, mit Natronlauge auf pH = 4,5 eingestellt, 50 ml Acetattpuffer (0,1 mol/l) zugegeben und die Lösung (300 ml) mit 3 mal 60 ml TTA-Lösung ausgeschüttelt. Die abgetrennte organische Phase wird mit 3 mal 20 ml 1N.-HCl extrahiert.

Die Ascheauswaage von 2,410 g besteht fast nur aus Calciumoxyd. Vergleicht man diese mit dem Durchschnittswert von 2,5 g Calciumoxyd für 10 g Milchasche, so zeigt sich, daß über 95 % des Calciums ausgefallen sind. Selbst wenn man die gesamte Strontiummenge als Oxyd (67 mg SrO) davon abzieht, verbleiben immer noch 94 %. Es fragt sich nun, ob das Strontium zu einem ebenso hohen Prozentsatz ausgefällt wird. Aufschluß darüber gibt eine Betrachtung der aus der Aschelösung bei pH = 4,5 extrahierten aktiven Substanz. Tab.18 und Abb.11 (S.42) zeigen den zeitlichen Verlauf der Aktivität des aus dem Auszug gefällten Oxalatniederschlags.

^{*)} Ein Versuch, das Oxalat durch Kochen mit 30 %igem H₂O₂ in salzsaurer Lösung zu zerstören, führte zu keinem Erfolg.

Tabelle 18

Y-90-Aktivität einer Oxalatfällung
nach TTA-Extraktion

Meßprobe	Zeit in Tagen	Nettorate (Imp/min)
TTA/2N.-HCl Yttriumoxalat	0	9000
	1	7130
	6	1950
	8	973
	15	173
	29	20

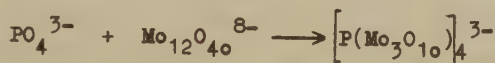
Vom Abfiltrieren des Niederschlags bis zur Extraktion waren 64 h, d.h. eine H a l b w e r t s z e i t vergangen. Wäre kein oder nur sehr wenig Sr-90 im Niederschlag gefunden worden, hätte man einen Wert von 6900 Imp/min finden müssen, der dem reinen Y-90-Zerfall entspräche. Die darüber hinaus gefundene Y-90-Aktivität ist durch Neubildung innerhalb einer Halbwertszeit aus dem gefällten Anteil des Sr-90 entstanden. Bei einer q u a n t i t a t i v e n Sr-90-Fällung hätten innerhalb dieser Zeit 6900 Imp/min Y-90 nachgebildet werden müssen, so daß insgesamt die ursprüngliche Aktivität im Niederschlag hätte vorhanden sein müssen. Die TTA-Extraktion ergibt aber nur eine Impulszahl von 9000 Imp/min. Unter Berücksichtigung der Extraktionsverluste von etwa 7 % entspricht das 9700 Imp/min. Es hat sich demnach nur eine Aktivität von $9700 - 6900 = 2800$ Imp/min nachgebildet, d.h. es sind nur etwa 40 % des Sr-90 im Niederschlag vorhanden.

Eine qualitative Prüfung des Niederschlags zeigt, daß eine geringe Menge von Phosphat vorliegt. Eine Fällung bei höherem pH kommt daher nicht in Frage, da sich der Phosphatgehalt dann erhöhen wird. Es eignet sich somit zur Entfernung des Phosphats die Fällung mit Ammoniummolybdat.

Extraktion nach einer Fällung des Phosphats mit Ammoniummolybdat

Die Fällung mit Ammoniummolybdat ist eine klassische Methode zur Phosphatbestimmung (62, 63). Sie wird wegen des sehr kleinen prozentualen Anteils des Phosphats am Gesamtniederschlag sehr gern zur Bestimmung kleinster Phosphatmengen benutzt. Das dabei erwünschte Auftreten eines sehr großen Niederschlags erschien nach unseren Erfahrungen über die Mitfällung von Radionukliden an Niederschlägen (s.S.29 ff.) zunächst als Nachteil. Allerdings ist zu beachten, daß die Fällung in stark saurem Medium und meist in gut kristalliner Form erfolgt. Zudem scheiden andere Fällungen, wie die Ammoniummagnesiumphosphatfällung, durch den vorgeschriebenen pH-Bereich aus.

Nach der Gleichung



werden pro mmol Phosphat 12 mmol Molybdän benötigt. Die Milch- asche enthält im Durchschnitt 29 % P_2O_5 (40). Dies entspricht 390 mg oder 4,1 mmol Phosphat pro g Asche. Das Äquivalent an Molybdän beträgt demnach etwa 49 mmol. Als Fällungsreagenz wird Ammoniummolybdat "Merck" mit der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MG. 1235,95) verwendet. Zur Fällung von 390 mg Phosphat braucht man davon mindestens 8,7 g.

Bei einer Überprüfung des Phosphatgehalts werden 100 mg Milch- asche in Salpetersäure gelöst und abfiltriert. Im Filtrat wird das Phosphat nach der Vorschrift von MÜLLER (63) mit einem großen Überschuß an Ammoniummolybdat gefällt. Bei der Berechnung nach der Formel $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ ergeben sich aus 0,92 g Niederschlag 46 mg PO_4^{3-} , d.h. 460 mg Phosphat pro g Asche. Dieser Wert liegt wesentlich über dem Durchschnitts- wert von 390 mg. Es ist deshalb anzunehmen, daß der Nieder- schlag die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 14\text{MoO}_3$ besitzt. Dann er- gibt sich ein Phosphatgehalt von 405 mg pro g Asche. Dieser Wert stimmt auch mit den Werten späterer Phosphatfällungen überein, bei denen nur ein geringer Überschuß an Fällungsre-

agenz vorhanden ist und die nach der Formel $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ berechnet werden. Diese liegen bei 410 - 420 mg pro g Asche. Da nicht bekannt war, welchen Einfluß überschüssige Molybdatationen auf die Extraktion haben, wurde die Phosphatfällung zunächst mit einem ganz geringen Unterschuß an Fällungsreagenz durchgeführt und die Extraktionsausbeute nach dieser weitgehenden Entfernung des Phosphats untersucht (Versuch 25). Es wurde dabei versucht, das Volumen im Hinblick auf die Extraktion und die Zeitersparnis möglichst gering zu halten. Versuchsanordnung: 2 g Milchasche werden in 5 ml konz. Salpetersäure gelöst, 75 ml Wasser zugegeben und abfiltriert. Die Lösung wird mit 50 mg Strontiumträger, 1 ml Standardlösung (7,4 nc/ml) und 20 ml 30 %iger Ammoniumnitratlösung versetzt. In der Hitze werden nun 100 ml 17,5 %ige Ammoniummolybdatlösung tropfenweise zugegeben. Die Lösung wird einige Zeit auf dem siedenden Wasserbad stehen und dann über Nacht abkühlen gelassen. Es wird über eine Glasfritte abgesaugt. Der Niederschlag wird mit einer Waschflüssigkeit (50 g Ammoniumnitrat + 40 ml 25 %ige HNO_3 in 1 l Wasser) mehrere Male gewaschen, bei 160°C getrocknet und gewogen. Ein aliquoter Teil des Niederschlags wird mit dem Durchflußzähler gemessen und daraus die Aktivität des gesamten Niederschlags berechnet. Das Filtrat (rund 200 ml) wird mit Natronlauge auf pH = 5 gestellt und 3 mal mit 10 ml 0,1M.-TTA-Lösung extrahiert. Die Aktivität der mit 15 ml 2N.-HCl aus der organischen Lösung extrahierten aktiven Substanz wird unter dem GM-Zähler gemessen.

Der Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat wiegt 15,6 g. Das Phosphat ist also zu über 90 % ausgefällt. Tab.19 und Abb.12 zeigen den Abfall der Aktivität des Phosphatniederschlags sowie den Verlauf der extrahierten Aktivität. Außer Y-90 wird auch ein gewisser Prozentsatz Sr-90 mitgefällt. Die zurückbleibende Gleichgewichtsaktivität von rund 300 Imp/min verteilt sich entsprechend der Zählkreisbeute im Durchflußzähler zu 40 % (120 Imp/min) auf Sr-90 und zu 60 % (180 Imp/min) auf Y-90. Der Verlust an Sr-90 durch die Phosphatfällung beträgt $120 : 4400 = 3 \%$.

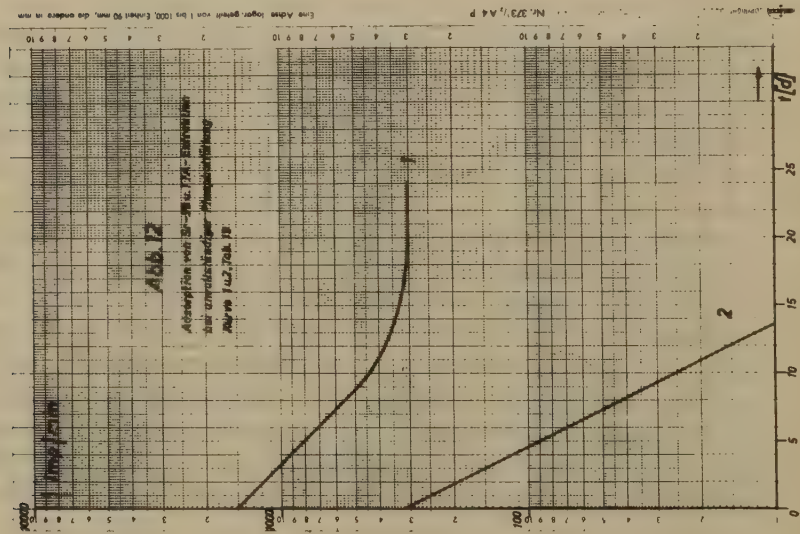
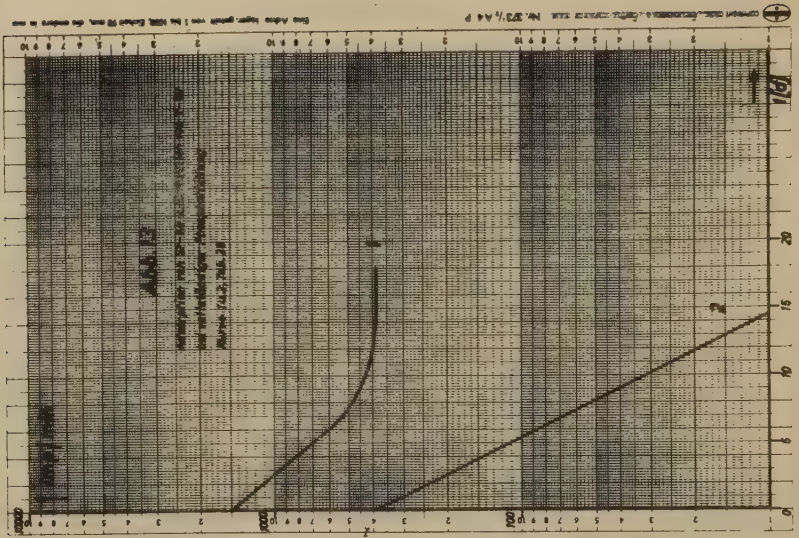
Tabelle 19

Adsorption von Sr-90 und TTA-Extraktion von Y-90 bei unvollständiger Phosphatfällung

Meßprobe	Zeit in Tagen	Nettorate (Imp/min)
Phosphat- niederschlag	0	1500
	1	1300
	2	1100
	7	700
	9	480
	11	360
	18	300
	24	320
TTA/2N.-HCl	0	320
	3	150
	6	69
	12	9

Aus Tab.19 ist zu ersehen, daß auch bei weitgehender Ausfällung des Phosphats die TTA-Extraktion nur eine Ausbeute von etwa 70 % bringt. Dies wurde auf die immer noch merklichen Mengen Phosphat zurückgeführt, die in der Lösung verblieben waren. Die Phosphatfällung wurde daher im Versuch 26 mit einem geringen Überschuß an Ammoniummolybdat wiederholt. Versuchsanordnung: 2 g Asche werden wie bei Versuch 25 gelöst, filtriert, mit Strontiumträger, Standardlösung und Ammoniummolybdatlösung gefällt. Nachdem die Lösung 3-4 h im Wasserbad auf 70° C gehalten worden ist, wird sie abgesaugt, das Filtrat nochmals mit 10 ml Ammoniummolybdatlösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es bildet sich noch ein geringer Niederschlag, der ebenfalls abgesaugt wird. Die beiden Niederschläge werden getrennt getrocknet, gewogen und gemessen.

Niederschlag I ist mit 14,75 g etwas geringer als bei Versuch 25, enthält aber etwa die gleiche Aktivität mit 4 % Sr-90 (Tab.20). Der Niederschlag II, der 2,05 g wiegt, enthält keine meßbare Aktivität. Dies wurde auch bei den Phosphatnachsäufungen aller weiteren Versuche festgestellt. Im



Folgenden ist daher mit Phosphatniederschlag immer nur die erste Fällung gemeint.

Tabelle 20

Adsorption von Sr-90 und TTA-Extraktion von Y-90 bei vollständiger Phosphatfällung

Meßprobe	Zeit in Tagen	Nettorate (Imp/min)
Phosphat- niederschlag I	0	1500
	1	1400
	3	710
	5	710
	12	350
	18	420
TTA/2N.-HCl	0	395
	1	320
	5	106
	9	45
	16	8
	20	4

Die TTA-Extraktion wurde bei pH=4,5 nach Wiedereinstellen des durch die Fällung gestörten Gleichgewichts vorgenommen. Es werden, wie Tab.20 u. Abb.13 zeigen, 86 % der ursprünglichen Y-90-Aktivität (460 Imp/min) bzw. 90 % der nach der Phosphatfällung noch vorhandenen Y-90-Aktivität (440 Imp/min) extrahiert. Nach mehr als drei Wochen wurde die Aktivität der wässrigen Lösung wieder bestimmt. Mit 465 Imp/min hatte sie 91 % der Ausgangsaktivität (510 Imp/min) bzw. 95 % der nach der Phosphatfällung noch vorhandenen Gesamtaktivität (490 Imp/min) erreicht. Die restlichen 5 % dürften auf Sr-90-Verluste bei der Extraktion zurückzuführen sein (s.a.(36)).

Eine zweite TTA-Extraktion (Versuch 27) ergab 83 % der Y-90-Ausgangsaktivität bzw. 91 % der Y-90-Aktivität vor der zweiten Extraktion.

Es wurde nunmehr untersucht, ob der pH-Wert ohne Ausbeuteverluste niedriger gewählt werden kann (Versuch 28). Mit einer

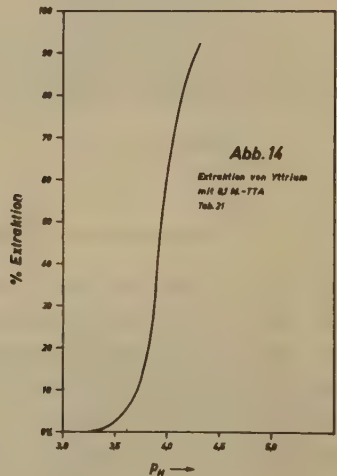
Aschelösung, aus der das Phosphat gefällt worden war, wurden Extraktionen bei verschiedenen pH-Werten unter den Bedingungen der bisherigen Versuche vorgenommen. Die Aktivität der wässrigen Phase wurde vor jeder Extraktion bestimmt, die extrahierten Aktivitäten in salzsaurer Lösung mit dem GM-Zähler gemessen und daraus die prozentuale Ausbeute berechnet. Die Werte sind in Tab.21 und Abb.14 festgehalten.

Tabelle 21

Abb. 14

Ausbeuten bei der TTA-Extraktion von Y-90
bei verschiedenen pH-Werten

pH	Ausbeute (%)
3,25	0
3,9	37
4,0	59
4,1	74
4,2	85
4,3	92



Wie man aus der Abb.14 ersehen kann, ist bei pH=4,3 die obere Ausbeutegrenze erreicht, wenn man die schon erwähnten Y-90-Verluste bei der Extraktion berücksichtigt. Es wurden deshalb die folgenden Versuche bei pH=4,3 vorgenommen. Um genauere Ausbeutewerte zu erhalten, wurden die mit 2N.-HCl aus der organischen Phase extrahierten aktiven Substanzen nach der Messung mit dem GM-Zähler unter Zugabe von Yttrium-träger zuerst als Hydroxyd und dann als Oxalat gefällt und

unter dem Durchflußzähler gemessen (Versuch 29-31). Aus der oberen Hälfte der Tab.22 ist ersichtlich, daß die Werte des Durchflußzählers wesentlich niedriger liegen als die des

Tabelle 22

Ausbeutebestimmungen in flüssiger Phase (GM-Zähler)
und fester Phase (Durchflußzähler) bei pH = 4,3

	Versuch	Ausbeute (%)	
		GM-Zähler	Durchflußzähler
1. Extraktion	29	92	72
	30	93	73
	31	91	74
2. Extraktion	29	-	71
	30	-	71
	31	-	70

GM-Zählers. Die möglichen Verluste bei der Yttriumfällung betragen höchstens 5 % (64). Es ist also anzunehmen, daß die Messungen mit dem GM-Zähler zu hohe Werte liefern. Darauf deutet einmal hin, daß HOYER (36) ein pH-Optimum erst bei 4,6-5,4 angibt. Zweitens liegen die Werte der Spalte 1 zu hoch, wenn man die, wenn auch geringen, Sr-90-Verluste durch die Phosphatfällung in Betracht zieht.

Um einen Einfluß des Volumens der organischen Phase auszuschalten, werden bei der zweiten Extraktion die dreifachen Mengen TTA-Lösung verwendet, d.h. 3 mal 30 ml auf 100 ml wässrige Phase. Nimmt man einen Sr-90-Verlust von 5 % bei der ersten Extraktion an, so ist eine kleine Verbesserung festzustellen, da die auf die ursprüngliche Aktivität bezogene Ausbeute nur um rund 2 % fällt. Die Hauptursache für die unvollständige Extraktion liegt aber im pH-Wert. Dies beweisen die Versuche 32 und 33. Hierbei werden die Phosphatfällungen in Lösungsvolumen vorgenommen, die gegenüber den bisherigen Versuchen mit Wasser auf das Doppelte verdünnt werden. Die Adsorption von Sr-90 durch den Phosphormolybdat-

niederschlag wird dadurch auf rund 1 % herabgesetzt, wie in Tab.23 und Abb.15 (Kurve 1 u. 2) gezeigt wird.

Tabelle 23

Adsorption von Sr-90 am Phosphormolybdatniederschlag
(2 g Asche in 200 ml Lösung)

Meßprobe	Zeit in Tagen	Nettorate (Imp/min)	
		Nr.1*)	Nr.2*)
Phosphat- niederschlag	0	220	480
	1	160	400
	2	145	355
	5	100	210
	10	68	150
	15	52	110
	20	50	120

*) Versuch 32: Anfangsaktivität = 3,4 nc
Versuch 33: Anfangsaktivität = 7,4 nc

Nach dem Einengen der Lösungen auf etwa 80 ml wird bis pH = 4,5 neutralisiert (Endvolumen ca. 100 ml) und 3 mal mit 30 ml 0,1M.-TTA-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird zuerst mit 15 ml und dann mit 10 ml 2N.-HCl extrahiert. Zu der salzsauren Lösung wird 1 ml Yttriumträgerlösung (5 mg Yttrium) gegeben und nach einer Hydroxydfällung mit carbonatfreiem Ammoniak der wiederaufgelöste Niederschlag als Oxalat gefällt und gemessen. Tab.24 u. Abb.15 (Kurve 3 u. 4) enthalten den Aktivitätsabfall dieser Niederschläge.

Tabelle 24

TTA-Extraktion von Y-90 bei pH= 4,5
nach einer Phosphatfällung

Meßprobe	Zeit in Tagen	Nettorate (Imp/min)	
		Nr.3	Nr.4
TTA/2N.-HCl Yttriumoxalat	0	2750	6200
	2	1670	4035
	3	1435	3075
	8	372	877
	14	127	54
	20	23	62

Die Extraktionsausbeuten liegen bei 93 % und 90 %. Die wässrigen Phasen werden angesäuert, 3 Wochen stehen gelassen und auf die gleiche Weise neutralisiert und extrahiert. Tab.25 u. Abb.16 zeigen, daß die Extraktionsausbeuten mit 88 % und 86 % nur um ein wenig geringer sind.

Tabelle 25

2. TTA-Extraktion von Y-90 bei pH=4,5
nach einer Phosphatfällung

Meßprobe	Zeit in Tagen	Nettorate 1 (Imp/min)	Nettorate 2 (Imp/min)
2. TTA/2N.-HCl Yttriumoxalat	0	2600	5900
	1	1850	5000
	2	1700	3450
	5	790	1850
	10	230	460
	20	18	31

Zur Kontrolle dieser Ergebnisse wurden die Versuche 34 u. 35 mit größeren Milchaschemengen nach folgender Vorschrift ange-
stellt:

Arbeitsverfahren: 10 g Milchasche werden in 30 ml HNO_3 ($d=1,4$) und 70 ml Wasser in der Hitze gelöst. Zur Entfernung des geringen Rückstands wird über ein Blaubandfilter in ein 2 l-Becherglas filtriert. Das Filtrat wird mit 1 ml Standard (7,4 nc/ml), 50 mg Sr-Träger und 250 ml Ammoniumnitratlösung (30 %ig) versetzt und auf 800 ml verdünnt. Nun werden in der Hitze (etwa 90° C) 600 ml Ammoniummolybdatlösung (15 %ig) tropfenweise unter starkem Rühren zugesetzt. Die Lösung mit dem Niederschlag wird 3 h lang im Wasserbad auf etwa 70° C gehalten und dann absitzen gelassen. Die abgekühlte überstehende Lösung wird dekantiert, der Niederschlag 2 mal mit 50 ml Waschflüssigkeit (50 g Ammoniumnitrat + 40 ml konz. HNO_3 in 1 l Wasser) dekantiert und dann mit Waschflüssigkeit auf eine Glasfritte G4 übergeführt und abgesaugt. Filtrat und Waschflüssigkeit werden in das 2 l-Becherglas zurückgegeben, wieder erhitzt und nochmals 100 ml Ammoniummolybdatlösung unter Rühren tropfenweise zugegeben. Nach 3stündigem Stehenlassen im Wasserbad bei 70° C läßt man die erkaltete Lösung über Nacht stehen, dekantiert und wäscht mit kleineren Mengen Waschflüssigkeit aus und saugt über eine zweite G4-Fritte scharf ab. Das Filtrat (1,5-2l) wird auf dem Wasserbad unter einem Oberflächenstrahler auf

500 ml eingeeengt, nach dem Abkühlenlassen mit 25 %iger NaOH und dann mit 2N.-NaOH auf pH=4 eingestellt. Durch Zugabe von 1M.-Natriumacetatlösung wird der pH-Wert auf 4,5 eingestellt. Die Lösung wird nun 3 mal mit je 100 ml einer 0,1M.-TTA-Lösung ausgeschüttelt. Der Zeitpunkt der Extraktion wird notiert. Die abgetrennte organische Lösung wird mit 2 mal 50 ml 1N.-HCl extrahiert. Nach Zugabe von 1 ml Y-Träger wird das Yttrium mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt, abfiltriert, der Niederschlag in möglichst wenig 2N.-HNO₃ gelöst und die Lösung mit Ammoniak auf pH=3-4 eingestellt. Nun werden 20 ml Oxalsäure (80 g/l) in der Hitze tropfenweise zugegeben, der Niederschlag 10 - 15 min lang auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlenlassen durch ein grobes Membranfilter*) auf einer Glasfritte mit abnehmbarem Oberteil abgesaugt. Es wird mit wenig oxalathaltigem Wasser und mit 80 %igem Äthanol gewaschen und scharf abgesaugt. Das Filter wird auf ein Präparateschälchen (Aluminium) geklebt, mit einigen Tropfen einer Lösung von UHU in Aceton fixiert und sofort gemessen.

Die Ergebnisse dieser Versuche bringen die Tab.26 und die Abb.17. Die Extraktionsausbeuten von 88 % stimmen gut mit den Ergebnissen der Versuche 32 und 33 überein.

Tabelle 26

TTA-Extraktion von Y-90 aus einer Lösung von 10 g Milchasche bei pH=4,5 nach der Phosphatfällung

Meßprobe	Zeit in Tagen	Nettorate 1 (Imp/min)	Nettorate 2 (Imp/min)
TTA/2N.-HCl Yttriumoxalat	0	6100	5950
	1	4650	4700
	3	2820	2670
	7	1090	945
	10	465	480
	15	83	57
	20	49	61

Die extrahierten wässrigen Lösungen werden mit Salpetersäure auf pH=1 eingestellt und in Polyäthylenflaschen aufbewahrt. Nach drei Wochen werden sie in üblicher Weise extrahiert.

Es ergaben sich Ausbeuten von 85 % und 87 %; die Werte nach der zweiten Extraktion unterscheiden sich nur unwesentlich von den ersten.

*) Filterdurchmesser 25 mm; Hersteller Membranfiltergesellschaft Göttingen

Es wurden noch aus einer größeren homogenen Milchascheprobe zwei Einwaagen von 15 g und 10 g entnommen. Mit der größeren Menge wurde eine Nitrattrennung, mit der kleineren eine Phosphatfällung und eine TTA-Extraktion vorgenommen, ohne daß ein Sr-90/Y-90-Standard zugesetzt wurde. Es muß vorausgesetzt werden, daß bei der Messung der hier vorhandenen Aktivitäten nur bei der Verwendung eines Antikoinzidenzmeßplatzes genauere Angaben und ein Vergleich der beiden Methoden möglich sind. Mit dem zur Verfügung stehenden Meßplatz mit Methandurchflußzähler liegt der Fehlerbereich dagegen in der Größenordnung von 10 - 20 %. Die Werte der Tab.27 und die Abb.18 zeigen, daß innerhalb dieses Fehlerbereichs Übereinstimmung erzielt wird.

Tabelle 27

Y-90-Aktivitäten bei einer Nitrattrennung und einer TTA-Extraktion

Zeit in Tagen	Zerfallsrate (Z/min)*)	
	Nitrattrennung	TTA-Extraktion
0	19	16
1	15	15
3	9	7
5	4	4
10	2	1

*) Es handelt sich hier um die Zerfallsrate, die sich aus der Impulsrate unter Berücksichtigung der Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors und der chemischen Ausbeute berechnen läßt (s.u.).

Vergleicht man die Literaturangaben über die Extraktion von Yttrium, Lanthan und Actinium (49-51) oder deren Trennung (65), so ergibt sich eindeutig, daß zwar die pH-Werte je nach den Bedingungen schwanken können, daß aber die Extraktionskurven für Yttrium und Lanthan immer um eine pH-Einheit, die von Yttrium und Actinium um 1,5 pH-Einheiten verschoben sind. Wenn man bei der Yttrium-Extraktion unter den oben angegebenen Bedingungen einen pH-Wert von 4,5 nicht überschreitet,

kann man mit Sicherheit annehmen, daß eventuell vorhandenes Lanthan und Actinium in der wässrigen Phase zurückbleiben. Da mit der ersten Extraktion alle bis pH=4,5 extrahierbaren Elemente entfernt werden und bei der Nachbildung nur Lanthan und Actinium berücksichtigt werden müssen, ist die Aktivität der zweiten Extraktionslösung auf reines Y-90 zurückzuführen und erlaubt somit die Bestimmung des Sr-90-Gehalts.

Die Ausbeuten der zweiten Extraktion liegen zwischen 85 % und 90 %. Bei verantwortlichen Berechnungen muß ein Faktor von 0,85 eingesetzt werden, durch den die ermittelte Aktivität zu teilen ist. Mit dieser Berechnungsart sichert man einerseits die niedrigste Ausbeute; andererseits gewährleistet sie aber auch, daß der innerhalb des Fehlerbereichs höchstmögliche Wert erfaßt wird.

Die wahre Sr-90-Aktivität ($A_{\text{Sr-90}}$) errechnet sich aus der gemessenen Nettoimpulsrate des Y-90-Präparats (I_t) nach der Formel:

$$A_{\text{Sr-90}} = \frac{I_{t, \text{Y-90}}}{F f_{\text{zeit}} 0,85}$$

wobei F die Ansprechwahrscheinlichkeit der Meßanordnung, f_{zeit} den Zerfallsfaktor für ein Yttriumpräparat (aus einer Tabelle oder graphischen Darstellung zu entnehmen) und 0,85 den Ausbeutefaktor der TTA-Extraktion darstellt (66).

Das Verfahren wird mit geringfügiger Abänderung auch bei der Untersuchung anderer Lebensmittel angewendet werden können, wenn ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie dies zum großen Teil der Fall ist. Ein Ca-Überschuß stört nicht; der Phosphatgehalt ist in fast allen Fällen erheblich geringer, so daß die Phosphatfällung vereinfacht wird. In den Lebensmitteln mit einem hohen Silikatgehalt wird vielleicht die Kieselsäure vor der Neutralisation abgetrennt werden müssen, wie dies auch bei dem Nitrattrennungsgang geschieht.

IV. Zusammenfassung

Durch den Fallout der Kernwaffenversuche hat sich die Strahlenbelastung des Menschen erhöht. Eine besondere Gefahr stellen gewisse Radionuklide dar, die mit radioaktiv verseuchten Lebensmitteln in den Körper aufgenommen werden könnten. Von ihnen sind Strontium-90 und Cäsium-137 die potentiell gefährlichsten.

Strontium-90 wird als Begleiter von Calcium hauptsächlich mit der Milch, die den größten Teil unseres Calciumbedarfs deckt, inkorporiert und in den Knochen abgelagert.

Die kleinen bis jetzt in der Milch vorhandenen Aktivitäten erschweren eine quantitative Bestimmung erheblich. Eine überzeugende und zufriedenstellende Methode existiert nicht.

1. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Strontium-90 beruhen durchweg auf einer Isolierung der Strontiumfraktion und der Messung der Aktivität über die Tochtersubstanz Yttrium-90. Die größte Schwierigkeit liegt dabei in der Trennung des Strontiums von dem großen Überschuß an Calcium. Neben der "klassischen" Methode der Salpetersäuretrennung werden andere spezifische Fällungen besprochen. Verfahren, die sich des Ionenaustauschs, der Papier- und Säulenchromatographie bedienen, werden aufgeführt.
2. Wenn neben dem Strontium-90 keine anderen Radioisotopen bestimmt werden sollen (Sr-89, Ba-140, Ra-228), genügt es, das Yttrium-90 ohne Isolierung der Strontiumfraktion abzutrennen. In der Literatur findet man neben den verschiedensten Ionenaustauschverfahren Methoden, welche auf der Elektrolyse und der Extraktion mit organischen Komplexbildnern beruhen.
3. Für einen allgemeinen Trennungsgang anwendbar erscheint die Methode von DAVIS, die in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat (ADTA, Komplexon) das Strontium an einer kleinen Kationenaustauschersäule adsorbiert, während das Calcium komplex gebunden durchläuft.

4. Die Extraktion des Yttrium-90 mit einer benzolischen Lösung von Thenoyltrifluoraceton (TTA) für eine ausschließliche Sr-90-Bestimmung wird geprüft.
5. Die Messungen werden mit einem Methandurchflußzähler (Friesseke & Hoepfner) oder einem Geiger-Müller-Zähler in Verbindung mit dem Strahlungsmeßgerät FH 49 durchgeführt. Der Durchflußzähler hat unter den angegebenen Bedingungen eine Ansprechwahrscheinlichkeit von etwa 40 % für Y-90 und etwa 25 % für Sr-90. Die Ansprechwahrscheinlichkeit des GM-Zählers für ein Sr-90/Y-90-System beträgt 3,1 - 3,3 %.
6. Die Versuche werden mit Standardaktivitäten durchgeführt, die wesentlich stärker sind als die Aktivitäten der reinen Milchasche; es wird so eine größere Genauigkeit, nicht zuletzt durch die höheren Impulszahlen erzielt.
7. Die Methode von DAVIS wird auf ihre Verwendbarkeit zur Bestimmung von Sr-90 in der Milchasche untersucht. Da für die 20 g Milchasche entsprechende Menge Calcium 150 g ÄDTA benötigt würden, wird eine Nitrattrennung zur Entfernung des Hauptanteils Calcium vorausgeschickt. In etwa 250 ml 74 %iger HNO_3 bleiben neben den zugesetzten 50 mg Strontium (als Träger) rund 300 mg Calcium als Nitrat ungelöst. Austauschversuche mit der wässrigen Lösung dieses Rückstands unter Zusatz von 12 g ÄDTA bei $\text{pH} = 5,25$ ergeben keine reproduzierbaren Werte.
8. Die Möglichkeiten einer Flüssig-flüssig-Extraktion von Y-90 mit Thenoyltrifluoraceton werden untersucht. Die Literaturangaben und theoretischen Überlegungen weisen darauf hin, daß bei einem pH-Bereich von etwa 4 eine spezifische Extraktion des Y-90 mit TTA möglich ist, nachdem eine Extraktion aller bis zu einem $\text{pH} = 4,5$ erfaßbaren Elemente vorangegangen ist und sich das radiochemische Gleichgewicht wieder eingestellt hat. Das Auftreten der ersten Trübung beim Neutralisieren in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Lösungsvolumen wird untersucht. Vergleichende Extraktionsversuche mit aktivierten Modell- und Aschelösungen ergeben, daß bei den Aschelösungen ein höherer pH-Wert eingestellt

- werden muß, um dieselbe Extraktionsausbeute zu erzielen. Dabei treten leicht Trübungen auf, die bewirken, daß nur rund 20 % des Y-90 extrahiert werden. Beim Filtrieren bleiben 55-80 % des Y-90 auf dem Filter zurück. Die adsorbierten und extrahierten aktiven Substanzen bestehen bis auf etwa 1 % aus Y-90. Nach einer zweiten Extraktion nach Ablauf von 3 Wochen bei pH=4,5 werden Ausbeuten um 70 % erzielt. Der Verlauf der Aktivität in der extrahierten wässrigen Phase und der extrahierten Aktivität wird durch Messungen der Flüssigkeiten mit dem GM-Zähler verfolgt. Die früheren Ergebnisse werden bestätigt; eine Filtration bei pH=4,5 ergibt eine Sr-90-Adsorption von rund 10 %.
9. Es wird versucht, die Niederschlagsbildung durch Zusatz von Komplexbildnern zu verhindern oder zumindest zu verzögern. Kaliumbiphthalat- und Acetatpuffer beeinflussen die Niederschlagsbildung nur wenig. Ein Citratpuffer verhindert in größeren Mengen die Niederschlagsbildung, ergibt aber, wie zu erwarten, nur eine Extraktionsausbeute von 20 %. In geringer Menge zugesetzt, verzögert er das Auftreten der ersten Trübung; die Extraktionsausbeuten steigen aber nicht über 60 %, da das Citrat als Komplexbildner mit dem TTA konkurriert.
 10. Um die Anionen zu entfernen, die durch Niederschlagsbildung und Beeinflussung der Extraktion stören (Phosphate!), wird eine Oxalatfällung in schwach saurer Lösung (pH=4,4) vorgenommen. Das Strontium wird zu etwa 60 % gefällt. Eine Wiederholung des Versuchs bei pH=4,7 mit einem größeren Fällungsvolumen führt zu einer Strontiumfällung von nur 40 %. Bei diesem pH werden schon geringe Mengen Phosphat mitgefällt; diese Methode ist demnach nicht zu verwenden.
 11. Es wird versucht, das Phosphat als hauptsächliche Störungsquelle mit Ammoniummolybdat in salpetersaurer Lösung zu fällen. Wird das Phosphat durch einen Unterschuß an Fällungsreagenz nicht vollständig gefällt, so kann man zwar ohne Trübung bis pH=5 neutralisieren, erhält aber eine Extraktionsausbeute von nur 70 %. Bei vollständiger Fällung, mit einem Überschuß an Ammoniummolybdat erhält man

bei $\text{pH} = 4,5$ Extraktionsausbeuten von rund 85 %. Bestimmt man die Extraktionsausbeute in Abhängigkeit vom pH -Wert, so wird die obere Grenze von 92 - 94 % (6 - 8 % gehen bei der TTA-Extraktion immer verloren) bei $\text{pH} = 4,3$ erreicht. Kontrollversuche bei diesem pH ergeben jedoch nur Ausbeuten von 73 % bei der ersten und 71 % bei der zweiten TTA-Extraktion. Die Verluste an Sr-90 durch Adsorption an dem Molybdänniederschlag hängen von dem Fällungsvolumen ab; eine Verdoppelung des Fällungsvolumens hat eine Verminderung des Verlustes zur Folge. Es wird ein Verfahren für eine Phosphatfällung und nachfolgende TTA-Extraktion bei $\text{pH} = 4,5$ angegeben. Mit dieser Methode wird eine Y-90 -Ausbeute von 85 - 90 % erreicht. Die Formel zur Berechnung der wahren Aktivität unter Verwendung des Faktors 0,85 wird angegeben.

V. L i t e r a t u r

- (1) Symposium über schädliche Wirkungen schwacher Strahlendosen. Physikalische Grundlagen und biologische Aspekte. Bull. Schweizer Akad. Mediz. Wiss. 14 (1958), Fasc. 5/6
- (2) Bericht der Kommission der Königlich-Niederländischen Akademie der Wissenschaften über die Gefahren, die infolge der Verbreitung radioaktiver Produkte durch experimentelle Kernenergieexplosionen entstehen können. Ber. d. Versamml. Abt. Naturkunde, 66, Nr.8, Amsterdam 1957
- (3) HERRMANN, G. u.
ERDELEN, G. (Hrsg.) Radiochemische Methoden zur Bestimmung von Radionukliden. Strontium 89 und 90. Schriftenreihe des Bundesatomministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, Heft 10. Gersbach & Sohn Verlag, Braunschweig 1959
- (4) GRAUL, E.H. Zur Beurteilung der biologischen Gefahren bei der Verseuchung durch radioaktive Spaltprodukte. In: Fortschritte der angewandten Radioisotopie und Grenzgebiete, Band I. Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1957
- (5) Hearings before the Special Subcommittee on Radiation of the Joint Committee on Atomic Energy: The Nature of Radioactive Fallout and Its Effects on Man. Parts 1 and 2, May 27-29, June 3-7, 1957. U.S. Government Printing Office, Washington 1957
- (6) SEELMANN-EGGEBERT, W. u. Radionuklid-Tabelle. Hrsg.: Telefunken GmbH (1960)
- (7) Empfehlungen des Internationalen Radiologenkongresses Kopenhagen 1953
- (8) Sonderausschuß Radioaktivität, Bundesrepublik Deutschland. Zweiter Bericht. März 1959. Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- (9) HARDY, E.P. u.
HARLEY, J.H. (Hrsg.) Environmental Contamination from Weapon Tests. U.S. Atomic Energy Commission Health and Safety Laboratory, New York, HASL-42 (1958)
- (10) STEWART, N.G.,
CROOKS, R.N. u.
FISHER, E.M.R. The Radiological Dose to Persons in the U.K. Due to Debris from Nuclear Test Explosions Prior to January 1956

- (11) CURIE, M. Traité de Radioactivité.
Gauthier-Villars, Paris 1960
- (12) ROSE, H. Pogg. Ann. 110 (1860), 292
- (13) STROMEYER, F. Gilberts Ann.: 54 (1908), 245
- (14) SCHREVE, u.a. Ind.Eng.Chem.Anal. 11 (1939), 215
- (15) BROWNING, P.E. Am.J.Sci. 43 (1892), 50, 314
- (16) HAHN, O. u.
STRASSMANN, F. Naturwiss. 27 (1939), 421
- (17) WILLARD, H.H. u.
GOODSPEED, E.W. Ind.Eng.Chem.Anal. Ed.8 (1936), 414
- (18) WEISS, H.V. u.
SHIPMAN, W.H. Analyt.Chem.29 (1957), 1764
- (19) FRITZE, K. u.
STRASSMANN, F. Z.Naturforschg. 11a (1956), 277
STRASSMANN, F. u.
WALLING, E. Ber.dtsch.chem.Ges. 71 B (1938), 1
GERHARDT, L. Naturwiss. 33 (1946), 56
- (20) NOLL, W. Z.anorg.allg.Chem.199 (1931)
- (21) SUGIHARA, T.T. u.a. Analyt.Chem. 31 (1959), 44
- (22) SCHUBERT, J. Verwendung von Ionenaustauschern
zur Abtrennung von Radiostrontium.
In: Radiostrontium. Schriftenreihe
des Bundesatomministeriums, Heft
18. Gersbach & Sohn Verlag, Mün-
chen 1961
- (23) MILTON, G.M. u.
GRUMMITT, W.E. Canad.J.Chem. 35 (1957), 541
- (24) LERNER, M. u.
RIEMAN, W. Analyt.Chemistry 26 (1954), 610
- (25) MYERS, N.A. Nature (London) 183 (1959), 1807-8
- (26) DAVIS, P.S. Nature (London) 183 (1959), 674
- (27) EULITZ, G. Nukleonik 2 (1960), 85
- (28) NAKANO, S. Bull.Chem.Soc.Jap. 29 (1956),
219-24; vgl. HASL-42
- (29) FOUARGE, J. Anal. chim. Acta (Amsterdam) 12
(1955), 342; 18 (1958), 225; vgl.
Z. anal. Chemie 148 (1955/56), 205;
164 (1958), 434

- (30) STANLEY, C.W. u.
KRUGER, P. Nucleonics 14 (II) (1956), 114
- (31) BRYANT, E.A. u.a. Analyt. Chem. 31 (1959), 1334
- (32) YAJIAMA, S. Jap. Analyst 7 (1958), 720;
vgl. CEA-tr-X-192
- (33) ISHIBASHI,
FUJIANJA u.
SAITO Jap. Chem. Soc. 79 (1958), 978;
vgl. CEA-tr-X-151
- (34) HAMAGUCHI, H. u.a. Jap. Analyst 7 (1958), 243-46;
vgl. Z.anal.Chemie 166 (1959),
366
- (35) KRAUSE, D.P. ANL-5919, (1958)
- (36) HOYER, F. Reindarstellung von Yttrium-90
durch Extraktion. Diplomarbeit
Teil b, Frankfurt/Main, 1960
- (37) MURTHY, G.K. u.a. J. Dairy Sci. 42 (1959), 1276-87
- (38) BRYANT, F.J. u.
CHAMBERLAIN, A.C. AERE-HP-R-2056
- (39) U.S. Atomic Energy Commission, Health and Safety Laborator-
ies, Report NYO-4700, (1957)
- (40) MERTEN, D. Messung der Radioaktivität in
Milch. In: Meßmethoden der Radio-
aktivität. Schriftenreihe des
Bundesatomministeriums, Heft 6.
Gersbach & Sohn Verlag, Braun-
schweig 1958
- (41) MISEREZ, A. Mitt. Lebensmitt.-Unters. Hyg. 49
(1958), 36
- (42) SCHWARZENBACH, G. Die komplexometrische Titration.
Die chem. Analyse, Band 45. Ferd.
Enke Verlag, Stuttgart, 1957
- (43) PRIBIL, R. Komplexometrie, Band I. VEB Deut-
scher Verlag für Grundstoffindu-
strie, Leipzig 1960
- (44) GRAHAM, D.C. u.
SEABORG, G.T. J.Am.Soc. 60 (1938), 2524
- (45) FRIEDLÄNDER, G. u.
KENNEDY, J.W. Lehrbuch der Kern- und Radiochemie.
Verlag Karl Thiemig, München 1962
- (46) SANDELL, E.B. Colorimetric Determination of
Traces of Metals. Interscience Pub-
lishers, Inc., New York 1959

- (47) HECKER, E. Verteilungsverfahren im Laboratorium. Verlag Chemie, Weinheim 1955
- (48) SUTTLE, J.F. u. KEENAN, T.F. J.Am.Soc. 76 (1954), 2184-5
- (49) BOLOMEY, R.A. u. WISH, L. J.Am.Soc. 72 (1950), 4483
- (50) HAGEMANN, F. J.Am.Soc. 72 (1950), 768
- (51) SHEPERD, E. u. MEINKE, W.W. TTA extraction curves. AECU-3879
- (52) HERFORTH, L. u. KOCH, H. Radiophysikalisches und radiochemisches Grundpraktikum. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1958
- (53) HAHN, O. Z.phys.Chem. Abt.A, 144 (1929), 161
- (54) LINDNER, R. Kern- und Radiochemie. Springer Verlag 1961
- (55) SEEDHOUSE u.a. AERE ES/R 2220; AERE ES/R 2089
- (56) FAJANS, K. u. BEER, P. Ber. 46 (1913), 3486
- (57) GOLDIN, A.S. USAEC TID 5717, (1956)
- (58) DYRSSEN, D. Acta Chem. Scand. 11 (1957), 1277
- (59) MARTELL, A.E. u. CALVIN, M. Die Chemie der Metallchelativverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1958
- (60) HERBST, W. In: Meßmethoden der Radioaktivität, S.141. Schriftenreihe des Bundesatomministeriums, Heft 6. Gersbach & Sohn Verlag, Braunschweig 1958
- (61) CAMPEN, W.A.C. Chem. Weekbl. 1955, 188; vgl. Z. anal. Chemie 148 (1955/56), 204
- (62) BILTZ, H. u. BILTZ, W. Ausführung quantitativer Analysen. S. Hirzel Verlag, Leipzig 1947
- (63) MULLER, G.O. Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. S. Hirzel Verlag, Leipzig 1954

- (64) WOLF, G. Auswertung der Messungen. In:
Radioaktivität in Lebensmitteln.
Schriftenreihe des Bundesatom-
ministeriums, Heft 15, Gersbach
& Sohn Verlag, München 1960
- (65) BRONAUGH, H.J. u. The chelation of rare earth ele-
SUTTLE, J.F. ments as a function of pH using
TTA. LA-1561, (1953)
- (66) PFEIFER, K. Radiochemische Untersuchungen von
Lebensmitteln. Diplomarbeit.
Frankfurt/Main, 1960

Lebenslauf

Am 3. März 1932 wurde ich, Karl Pfeifer, als Sohn des Behördenangestellten Georg Pfeifer und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Scheuerling in Bad Homburg v.d.Höhe geboren. Von 1938 bis 1941 besuchte ich die Volksschule in Bad Homburg und ab Herbst 1941 das Kaiserin-Friedrich-Realgymnasium in Bad Homburg, wo ich am 16. Februar 1951 das Zeugnis der Reife erhielt.

Ab Sommersemester 1951 studierte ich Chemie an der Universität Frankfurt am Main. Im Dezember 1955 legte ich die Diplomvorprüfung und im Januar 1959 die Diplomhauptprüfung für Chemiker ab.

Im März 1959 begann ich im Institut für Lebensmittelchemie der Universität Frankfurt am Main unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. W. Diemair meine Diplomarbeit "Radiochemische Untersuchungen von Lebensmitteln" und beendete diese im Sommersemester 1960. Am 15. Juli 1960 erhielt ich mein Diplom als Chemiker.

Im Sommersemester 1960 begann ich auf Anregung und unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. W. Diemair mit meiner Dissertationsarbeit.

